

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert PINCE

ETUDE VIBRATIONNELLE DE DIVERS COMPLEXES CARBONYLE MONO ET DINUCLEAIRES



Soutenue le 5 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

M. D. VOIGT

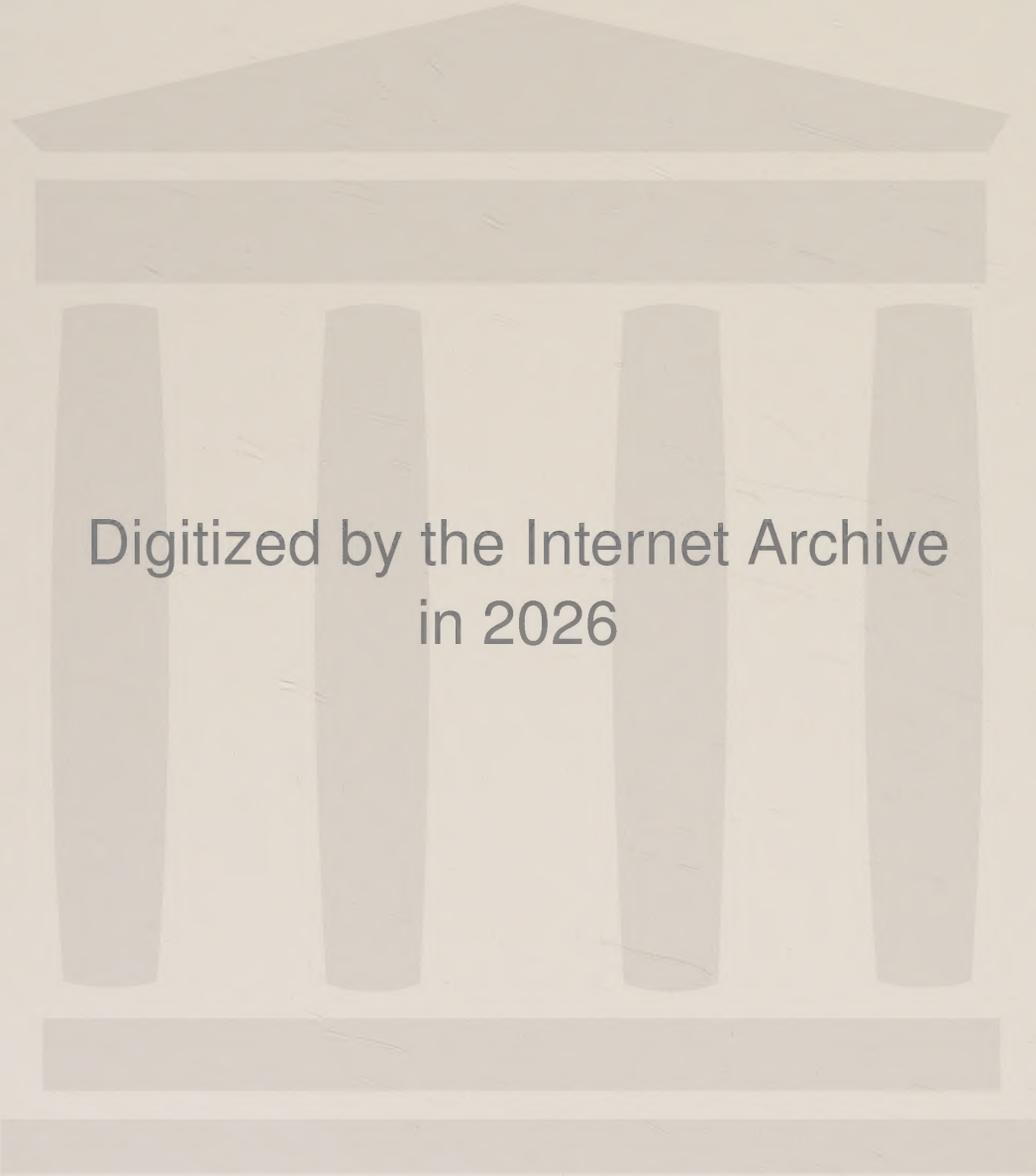
Président

Mlle M.T. FOREL

M. T. THEOPHANIDES

M. R. POILBLANC

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546624_0037

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert PINCE

ETUDE VIBRATIONNELLE DE DIVERS COMPLEXES CARBONYLE MONO ET DINUCLEAIRES

GGGG

Soutenue le 5 Juillet 1974 devant la Commission d'Examen

M. D. VOIGT

Président

Mlle M.T. FOREL

M. T. THEOPHANIDES

M. R. POILBLANC

}

Examineurs

THÈSE

LE GAZ DE NITROGEN ET L'ACIDE NITRÉ

PAR M. J. VAN DER WOUDE

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE LEIDE

ÉTUDE VIBRATIONNELLE DE MOLECULES COMPLEXES

CARBONYLE AMMONIAC ET DIAMMONIAC



1935

Leiden, 1935

1935

1935

1935

1935

1935

UNIVERSITE PAUL SABATIER

TABLEAU DU PERSONNEL SCIENCES

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG	Président
M. MATHIS	1er Vice-Président
M. MARTIN	2ème Vice-Président

U.E.R. SCIENTIFIQUES

HONORARIAT

M. BEDOS	Professeur honoraire
M. BLAIZOT	Doyen honoraire
M. CAPDECOMME	Doyen honoraire, Recteur honoraire correspondant de l'Institut
M. DIEHL	Professeur honoraire
M. DUPOUY	Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général honoraire du C.N.R.S., Professeur honoraire.
M. DURAND Emile	Doyen honoraire
M. ESCANDE	Professeur honoraire, Membre de l'Institut
M. GAUSSEN	Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. JACQUES	Professeur honoraire
M. MASDUPUY	Professeur honoraire
M. MATHIS	Doyen honoraire
M. MIGNONAC	Professeur honoraire
M. MORQUER	Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. SECONDAT	Professeur honoraire
M. TEISSIE-SOLIER	Professeur honoraire
M. VANDEL	Professeur honoraire, Membre de l'Institut

PROFESSEURS

M. CASTERAS	Géologie, Correspondant de l'Institut
M. CAPDECOMME	Minéralogie, Correspondant de l'Institut
M. NOUVEL	Biologie générale
M. GALLAIS	Chimie, Membre de l'Institut
M. DURAND Emile	Physique
M. FERT	Physique
M. LESBRE	Chimie organique
M. HURON	Mathématiques appliquées
M. MARGULIS	Pédologie
M. TRICHE	Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX	Zoologie appliquée
M. RIVALS	Agriculture
M. PERRIER	Physique
M. MATHIS	Chimie
M. ORLIAC	Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE	Physique
M. ANGELIER	Ecologie
Mlle DE FERRE	Botanique
M. FARRAN	Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET	Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY	Biologie Animale
M. LAGASSE	Electrotechnique
M. BLANC	Physique Nucléaire
M. LEREDDE	Botanique
M. LELUBRE	Géologie
M. TROCHAIN	Botanique
M. LALAGUE	Mathématiques générales
M. BOUIGUE	Astronomie
M. COUCHET	Physique
M. ASSELINEAU	Chimie Biologique
M. MAURET	Chimie systématique
M. AGID	Physiologie
M. MONTANT	Cryptogamie
M. GAUTIER	Physique
M. CRUMEYROLLE	Mathématiques
M. GOURINARD	Géologie
M. PULOU	Minéralogie
M. CAMBOU	Physique spatiale
M. MIQUEL	Chimie
M. LACOSTE	Electrotechnique
M. THIBAUT	Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MASCART	Mathématiques
M. MEDIONI	Psychophysiologie

M. RAYNAUD Pierre	Physiologie animale
M. ZALTA	Chimie Biologique
M. SEVELY	Electrotechnique
M. POMMIEZ	Mathématiques
M. REY Paul	Biologie végétale
M. COULOMB	Physique
M. TRINQUIER	Physique
M. MARONI	Chimie
M. BEETSCHEN	Biologie générale
M. DERACHE	Physiologie animale
M. SATGE	Chimie organique
M. LATTES	Chimie
M. VEDRENNE	Géophysique
M. DURAND-DELGA	Géologie
M. CARRARA	Physique
M. JEANNIN	Chimie Minérale
M. MAHENC	Chimie
M. MIROUZE	Géologie
M. BITSCH	Zoologie
M. DEGEILH	Physique
M. MARTIN J.C.	Génie Electrique
M. REY Gérard	Electronique, Electrotechnique, Automatique

PROFESSEURS ASSOCIES

M. ANDERSON	Physique Spatiale
-------------------	-------------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PICCA	Physique
M. MERIC	Mathématiques appliquées
Mme LECAL	Zoologie
M. PILOD	Physique
M. LARROQUE	Physique
M. BARRANS	Chimie
Mlle LAPEYRE	Mathématiques - Informatique
M. BERTRAND	Chimie
M. DESQ	Mathématiques
M. ROCARD	Electronique
M. POILBLANC	Chimie
M. TOUZE	Physiologie végétale
M. FRASNAY	Mathématiques
M. CASSAGNAU	Zoologie
M. GUERIN	Mathématiques
M. PESCIA	Physique
M. SOUQUET	Géologie
M. SCHNEIDER	Biologie cellulaire
M. SICARD	Biologie génétique
M. de LOTH	Chimie physique
M. SAPORTE	Physique
M. PERENNOU	Informatique
M. THENOZ	Génie civil
M. CAUSSINUS	Mathématiques Appliquées
M. DURAND Ph.	Physique
M. CASTAN	Informatique
M. REME	Mesures Physiques
M. FONTAN	Physique Nucléaire
M. BAUDRAS	Chimie Biologique
M. CALVET	Mécanique des Fluides
M. PAGANI	Physique
M. BEAUFILS	Informatique
M. BERTHELEMY'	Zoologie
M. TERJANIAN	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. ATTEIA	Mathématiques
M. CUPPENS	Mathématiques
Mlle BARBANCE	Mathématiques

M. VERDIER Physique
M. GILLY Génie mécanique
M. COTTU Génie Mécanique
M. ROUTIE Génie chimique
M. MARAL Physique
M. HURAU Physique
M. LEGRAND Génie civil
M. ABATUT Electronique, Electrotechnique, automatique
M. SOTIROPOULOS Chimie organique
Mme GERVAIS Chimie inorganique
M. BONEL Chimie
M. MAUSS Mécanique
M. BANCEL Mathématiques
M. JOSSERAND Mesures Physiques
M. BETOURNE Informatique
M. CAMPAN Psychophysiology
M. CLERC Mécanique
M. GRIFONE Mathématiques
M. ETTINGER Mathématiques
M. LETAC Mathématiques
M. BONNET Louis Biologie
M. LOUARN Génétique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. BACCAR Chimie Organique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. PRADINES Mathématiques
M. NGUYEN THANH VAN Mathématiques
M. GALINIER Michel Informatique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. NOUGARO Hydraulique Générale et appliquée
M. GARDY Génie chimique
M. BIREBENT Electronique appliquée
M. VOIGT Chimie minérale
M. MONTEL Chimie physique et electrochimie
M. THIRRIOT Hydrodynamique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GRUAT Mécanique des fluides (hydraulique)
M. BUGAREL Génie chimique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT Botanique
Melle BERDUCOU Physiologie végétale
M. DAT Mécanique des fluides
M. FALLOT Biologie végétale (Viticulture et arboriculture)
M. TRUCHASSON Mécanique
M. HOFFMANN Electronique
M. ENJALBERT Chimie

M. MARTY Physique industrielle
M. LEFEUVRE Electronique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. ANGELINO Génie chimique
M. DABOSI E.N.S.C.T.

MAITRES DE CONFERENCES

M. MATHIEU Chimie analytique
M. TRANNOY Physique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO Mathématiques (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GILOT Génie chimique (Institut du Génie chimique)
M. CALMON Techniques agricoles
M. MATHEAU Electronique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. NOAILLES Informatique

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES Chimie industrielle
M. GRATELOUP Génie électrique
M. MASO Génie civil
M. MIRA Génie électrique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. COLLETTE Physique
M. FAGET Physique
M. DURAND Gilbert Chimie
M. SCHUTTLER Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. LETURCO Génie électrique
M. SIRIEYS Génie Civil
M. BROUSSEAU Physique
M. BESOMBES-VAILHE Chimie
M. VERDIER Alain Chimie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. LACAZE Mathématiques

ADMINISTRATION

M. PRINEAU Secrétaire Général de l'Université Paul Sabatier

Au-delà de ses objectifs purement scientifiques, le présent travail a pour but d'introduire dans notre laboratoire les formalismes mathématiques et les techniques de l'analyse vibrationnelle.

J'ai donc été chargé par M. le Professeur POILBLANC de la mise en place d'une "mission d'intervention" en spectroscopie vibrationnelle, en collaboration avec les chercheurs du laboratoire.

Cette étude a été réalisée à partir d'exemples issus des travaux de René POILBLANC, René MATHIEU, Philippe KALCK et André MAISONNAT, avec lesquels des collaborations ont été établies, en particulier au niveau de la collecte des données.

Dans le cours de cette mise en place, j'ai dirigé le travail de Mademoiselle Corinne JEANNE dans le cadre d'un troisième cycle consacré à l'étude des complexes $M(CO)_5 PH_3$ ($M = Cr$ et W).

Finalement, ce travail doit être considéré comme une introduction à l'analyse vibrationnelle des complexes carbonyle. Les développements qui le suivront (utilisation de molécules isotopiques, calculs dans d'autres types de symétrie, etc...) resteront liés à l'interprétation des résultats expérimentaux des chercheurs du laboratoire.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie de Coordination sous la direction de Monsieur le Professeur POILBLANC. Je remercie celui-ci d'avoir intégré le physicien que j'étais à son groupe de chimistes. Je le remercie également de m'avoir orienté vers une étude complète, alliant à la synthèse des complexes, l'enregistrement des données spectrographiques, l'analyse vibrationnelle et le calcul des constantes de forces. L'aide et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mon initiation à la chimie m'ont été d'un grand secours. Je tiens à lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur VOIGT, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, m'a fait l'honneur d'accepter de présider ce Jury, ce dont je lui suis vivement reconnaissant. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a manifestée au cours des neuf ans d'enseignement que j'ai assurés sous sa responsabilité à l'E.N.S.C.T.

Mademoiselle FOREL, Maître de Recherche à l'Université de Bordeaux, m'a beaucoup aidé par ses conseils et m'a fourni une aide matérielle importante en spectrographie Raman et en interférométrie. Elle a bien voulu accepter de participer à ce Jury. Je lui exprime ici toute ma reconnaissance.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur THEOPHANIDES de l'Université de Montréal de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à ce Jury.

Les autres membres du Laboratoire m'ont toujours assisté lors de mon apprentissage de chimiste. Ils ont poussé l'héroïsme jusqu'à rester stoïquement dans le Laboratoire alors que j'y manipulais. Ce courage mérite tous mes remerciements.

Madame ROUCH a tapé l'ensemble du texte de ce mémoire. Elle a affronté avec le sourire plus de cinquante tableaux dont la seule vue aurait fait fuir toute secrétaire moins émérite qu'elle. Je l'en remercie bien vivement.

INTRODUCTION

=====

Nous avons développé dans le présent mémoire l'étude vibrationnelle de divers composés carbonyle des métaux de transition, au moyen de champs de forces non limités au vibreurs CO. L'utilisation d'un champ de force complet est en effet nécessaire pour atteindre les liaisons de basses fréquences *et par conséquent la liaison de coordination*.

Nous avons étudié tout d'abord les molécules hexacarbonyle $M(CO)_6$ à l'état fondu, dans le but de nous familiariser avec les techniques vibrationnelles sur un type de complexe déjà bien connu.

Dans un deuxième temps, l'étude des composés $M(CO)_5L$ a été également approfondie afin, en particulier, d'étudier la directivité des effets du ligand L, au moyen de la différence de comportement des chaînes MCO axiale et équatoriale.

Enfin, l'apparente incohérence de certaines données spectrographiques relatives aux composés dinucléaires du Rhodium nous a paru justifier une extension de notre étude à ces dérivés.

Notre exposé comprend cinq chapitres :

- I - Analyse vibrationnelle des complexes hexacarbonyle $M(CO)_6$ liquides
(M = Cr, Mo et W)
- II - Spectre vibrationnel et analyse en coordonnées normales des dérivés
 $M(CO)_5PH_3$ (M = Cr, Mo, W)
- III - Spectre vibrationnel et analyse en coordonnées normales des dérivés
 $M(CO)_5CN-CH_3$ (M = Cr, Mo, W)
- IV - Analyse des constantes de forces des complexes $M(CO)_5L$
- V - Introduction à l'analyse vibrationnelle des complexes dinucléaires du Rhodium

Afin de conserver l'homogénéité du sujet traité, nous avons reporté en annexe le compte rendu des synthèses qu'il a été nécessaire de réaliser.

SOMMAIRE

=====

	Pages
<u>CHAPITRE I</u> - Analyse vibrationnelle des complexes hexacarbonyle $M(CO)_6$ liquides ($M = Cr, Mo, W$)	3
I.1 - Généralités. Intérêt de la spectrographie Raman	3
I.2 - Relevés spectrographiques et attribution des fréquences fondamentales des complexes hexacarbonyle en solution	4
I.3 - Relevés spectrographiques et attribution des fréquences de $M(CO)_6$ à l'état liquide	7
I.4 - Attribution automatique aux modes de vibration	7
I.5 - Constantes de forces des molécules $M(CO)_6$	15
I.5.1 - Champs de forces des molécules $M(CO)_6$ en solution	15
I.5.2 - Champs de forces des molécules $M(CO)_6$ à l'état liquide	15
I.6 - Conclusion	21
 <u>CHAPITRE II</u> - Spectre vibrationnel et analyse en coordonnées normales des dérivés $M(CO)_5PH_3$ ($M = Cr, Mo, W$)	 25
II.1 - Introduction	25
II.2 - Relevés spectrographiques	26
II.3 - Attribution des fréquences	32
II.3.1 - Domaine des vibrations d'extension P.H	32
II.3.2 - Domaine des vibrations d'extension CO	32
II.3.3 - Domaine des déformations du groupement PH_3	35
II.3.4 - Domaine des déformations $\delta(MCO)$, des extensions (MC) et (MP)	37
II.3.4-1 - Filiation $F_{1u}(MCO)$	38
II.3.4-2 - Filiation $F_{2g}(MCO)$	38

II.3.4-3 - Filiations $A_{1g}(MC)$ et $F_{1g}(MC)$	39
II.3.4-4 - Filiation $F_{1u}(MC)$	41
II.3.4-5 - Filiation $F_{1g}(MCO)$	41
II.3.4-6 - Extension MP	42
II.3.5 - Domaine des fréquences inférieures à 200 cm^{-1}	43
II.4 - Analyse en coordonnées normales	46
II.4.1 - Coordonnées utilisées	46
II.4.2 - Choix des paramètres géométriques	46
II.4.3 - Champ de forces obtenu	48
II.4.3-1 - Généralités	48
II.4.3-2 - Validité des constantes de forces	55
<u>CHAPITRE III</u> - Spectre vibrationnel et analyse en coordonnées normales des dérivés $M(CO)_3CN-CH_3$ ($M = Cr, Mo, W$)	59
III.1 - Relevés spectrographiques	59
III.2 - Attribution des fréquences	59
III.2.1 - Généralités	59
III.2.2 - Rappel sur l'isocyanure de méthyle	65
III.2.3 - Analyse des spectres des dérivés $M(CO)_5CN-CH_3$	68
III.2.3-1 - Domaine des vibrations d'extension CH	68
III.2.3-2 - Domaine des vibrations d'extension CO et CN	68
III.2.3-3 - Domaine des déformations (CH_3) et balancements $r(CH_3)$	68
III.2.3-4 - Extension NC	69
III.2.3-5 - Domaine des extensions MC, ML des déformations MCO et CNC	69
III.2.3-6 - Domaine des fréquences inférieures à 200 cm^{-1}	72
III.3 - Analyse en coordonnées normales	72
III.3.1 - Coordonnées et paramètres géomé- triques utilisés	72
III.3.2 - Champs de forces et distribution d'énergie potentielle obtenus	75

<u>CHAPITRE IV</u> - Analyse des constantes de forces des complexes	
$M(CO)_5L$	85
IV.1 - Les corrections d'anharmonicité	85
IV.2 - Examen des constantes de forces obtenues	94
IV.2.1 - Rappel sur le modèle semi-théorique des liaisons σ et π dans les dérivés des métaux carbonyle octaédriques	94
IV.2.2 - Comportement des chaînes des liaisons MCO : analyse suivant le modèle de GRAHAM	97
IV.2.3 - Autres constantes de forces	100
IV.3 - Champ de force de COTTON-KRAIHANZEL	101
 <u>CHAPITRE V</u> - Introduction à l'analyse vibrationnelle des complexes dinucléaires du Rhodium	 107
V.1 - Généralités	107
V.1.1 - Position de l'étude	107
V.1.2 - Champs de forces et structures cristallographiques connues	108
V.1.2-1 - Les complexes carbonyle non substitués	108
V.1.2-2 - Les dérivés disubstitués	109
V.1.3 - Plan de travail	110
V.2 - Coordonnées internes et de symétrie	111
V.2.1 - Les données géométriques	111
V.2.2 - Choix des coordonnées internes et de symétrie	112
V.3 - Attribution et champ de forces des composés Y_0	112
V.3.1 - Attribution de la zone $2200-400\text{ cm}^{-1}$	129
V.3.2 - Attribution de la zone $400-40\text{ cm}^{-1}$	129
V.3.3 - Champs de forces des complexes Y_0	135
V.4 - Modes normaux des complexes Y_2	135
V.5 - Attribution des fréquences d'extension CO symétriques et antisymétriques dans les composés cis Y_2 et trans Y_2	135
V.5.1 - Position du problème	135
V.5.2 - Recherche d'une solution	140

V.6 - Conclusion	I40
<u>CONCLUSION</u>	143
<u>ANNEXE</u>	145
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	149

CHAPITRE I

=====

ANALYSE VIBRATIONNELLE DES COMPLEXES

HEXACARBONYLE $M(CO)_6$ LIQUIDES ($M = Cr, Mo, W$)

CHAPITRE I =====

ANALYSE VIBRATIONNELLE DES COMPLEXES HEXACARBONYLE $M(CO)_6$ LIQUIDES ($M = Cr, Mo, W$)

I.1 - GENERALITES - INTERET DE LA SPECTROGRAPHIE RAMAN

JONES et col. (1) ont étudié les spectres vibrationnels des hexacarbonyle de chrome, molybdène et tungstène. En particulier, ces auteurs rapportent les spectres Raman de ces produits, mais seulement en ce qui concerne solutions et solides ; en fait, l'obtention de spectres Raman de bonne qualité va de pair avec l'utilisation de solutions très concentrées, ou mieux, de produits liquides. Ainsi, l'étude de composés tels que $Ni(CO)_3PF_3$, $Ni(CO)_3PMe_3$, $Ni(CO)_3P(OMe)_3$ (2,3) illustre la richesse des documents obtenus à partir de ces derniers.

Nous avons, pour notre part, réussi à obtenir les spectres Raman des hexacarbonyle fondus : ceci a été rendu possible par l'emploi d'une technique particulière de préparation sous atmosphère d'oxyde de carbone. Nous présentons ici les résultats obtenus.

D'autre part, ces résultats se caractérisant par un grand nombre de données nous ont semblé justifier la mise au point d'un "procédé automatique" d'attribution complète des spectres considérés. On expose le principe de ce procédé, qui conduit à l'attribution de la plupart des fréquences observées (harmoniques et combinaisons) et à la détermination de la valeur des fréquences de vibration fondamentales *totalement inactives ou inobservables*. Dans ces conditions, le nombre de fréquences Raman est suffisant pour obtenir un ensemble de fréquences fondamentales qui ne tienne compte que des données Raman (à l'exclusion de tout résultat i.r. numérique) c'est-à-dire valable pour l'état fondu, et non pas pour les états solides ou dissous étudiés précédemment (1,4).

I.2 - RELEVES SPECTROGRAPHIQUES ET ATTRIBUTIONS DES FREQUENCES FONDAMENTALES DES
COMPLEXES HEXACARBONYLE $M(CO)_6$ EN SOLUTION

Les molécules $M(CO)_6$ sont de symétrie O_h et possèdent 33 vibrations fondamentales que la théorie des groupes permet de dénombrer :

$$\Gamma = 2 A_{1g} + 2 E_g + F_{1g} + 4 F_{1u} + 2 F_{2g} + 2 F_{2u}$$

Dans le tableau I sont résumés nombre, espèces de symétrie et activités des différents modes de vibration des molécules $M(CO)_6$; les fréquences observées par JONES et les attributions retenues par cet auteur sont rappelées dans le tableau II.

Modes	A_{1g}	E_g	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}
Extensions $\nu(M-C)$	1 R	1 R		1 IR		
Extensions $\nu(C-O)$	1 R	1 R		1 IR		
Déformations $\delta(MCO)$			1 IN	1 IR	1 R	1 IN
Déformations $\delta(CMC)$				1 IR	1 R	1 IN

TABLEAU I

Nombre, espèces de symétrie et activités des différents modes fondamentaux de vibration des molécules $M(CO)_6$.
Les spécifications : R, IR et IN indiquent que les modes sont respectivement actifs en Raman seulement, actifs en IR seulement, et totalement inactifs.

N°	Attribution		Cr (CO) ₆	Mo (CO) ₆	W (CO) ₆
N(1)	ν (CO)	A _{1g}	2112,4	2116,7	2116,6
N(2)	ν (MC)	A _{1g}	381,2	402,2	427,1
N(3)	ν (CO)	E _g	2018,4	2018,8	2009,8
N(4)	ν (MC)	E _g	394,0	392,0	412,0
N(5)	δ (MCO)	F _{1g}	-	-	-
N(6)	ν (CO)	F _{1u}	1984,4	1986,1	1976,6
N(7)	δ (MCO)	F _{1u}	664,6	592,8	583,1
N(8)	ν (MC)	F _{1u}	443,8	367,0	374,4
N(9)	δ (CMC)	F _{1u}	103,0	91,0	92,0
N(10)	δ (MCO)	F _{2g}	-	-	-
N(11)	δ (CMC)	F _{2g}	100,8	91,0	92,0
N(12)	δ (MCO)	F _{2u}	-	-	-
N(13)	δ (CMC)	F _{2u}	-	-	-

TABLEAU II

Fréquences fondamentales et attributions des molécules
M(CO)₆ en solution dans CCl₄ d'après JONES (1)

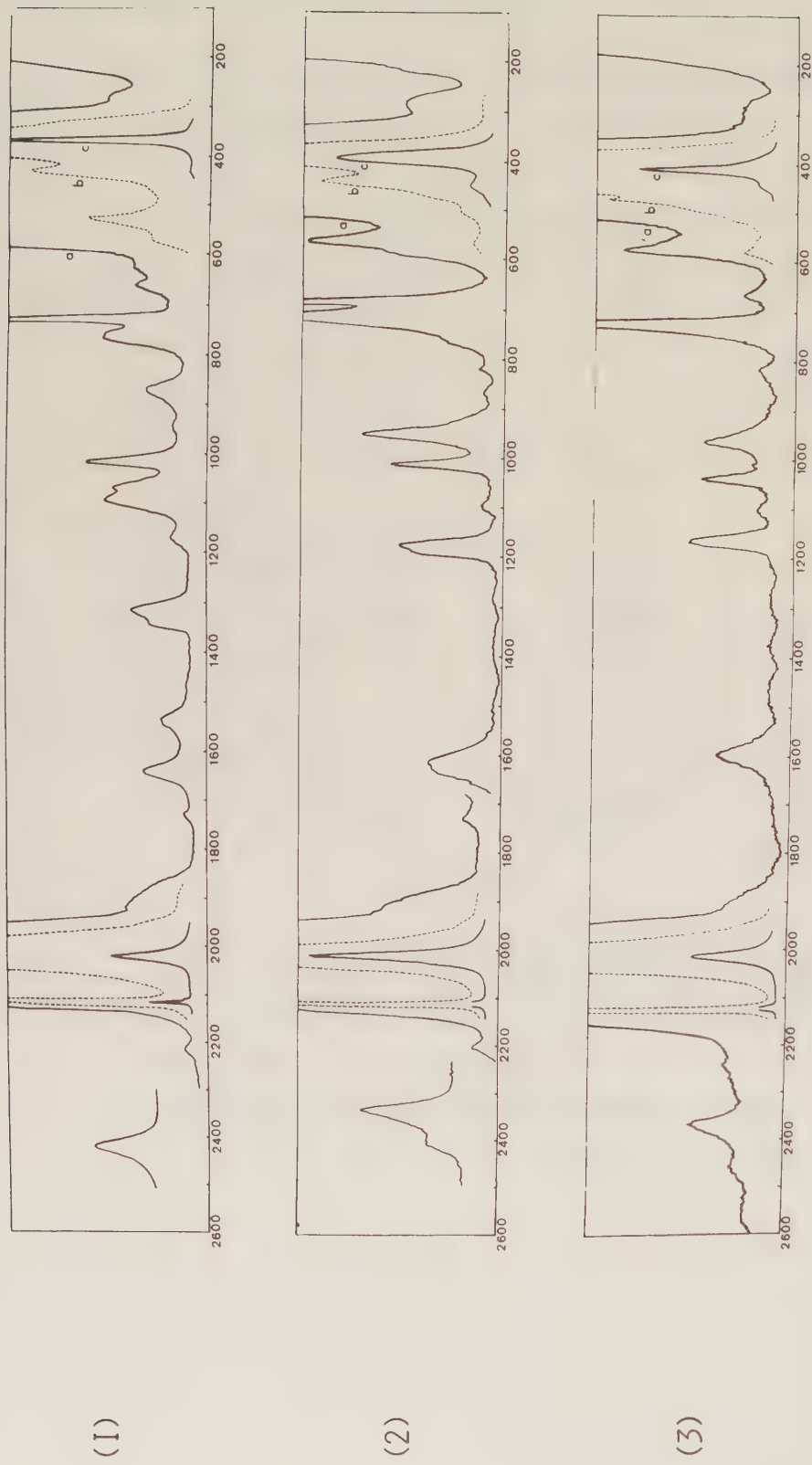


Fig. 1 - Spectres Raman des complexes hexacarbonyle liquides (1) $\text{Cr}(\text{CO})_6$, (2) $\text{Mo}(\text{CO})_6$, (3) $\text{W}(\text{CO})_6$
Résolution (a) 2 cm^{-1} (b) 1 cm^{-1} (c) 0,25 cm^{-1}

I.3 - RELEVES SPECTROGRAPHIQUES DES FREQUENCES DE $M(CO)_6$ A L'ETAT LIQUIDE

L'étude spectrographique complète des divers échantillons a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre CODERG PH1 équipé d'un laser Spectra Physics à Argon ionisé (140 mW à 4880 Å). Les spectres Raman donnés dans la figure 1 montrent que le nombre de fréquences Raman obtenues est important : environ 20 fréquences harmoniques ou de combinaisons sont observées pour chacun des complexes étudiés.

Il est à noter que les spectres reproduits ici ne tiennent pas compte des régions de très basses fréquences (plus petites que 200 cm^{-1}). Dans ces régions, on peut observer aisément à faible ouverture les bandes de vibrations CMC situées entre 100 et 80 cm^{-1} .

I.4 - ATTRIBUTION AUTOMATIQUE AUX MODES DE VIBRATION

Position du problème.

L'attribution de la plupart des fréquences fondamentales est relativement aisée (bandes de grande intensité). Il s'agit donc de mettre au point un procédé qui fournisse à partir des fréquences déjà attribuées, une attribution complète de tout le spectre, ainsi que la valeur des fréquences fondamentales à déterminer (notamment dans le cas d'inactivité totale, ou de bandes difficilement observables).

Mise en oeuvre du procédé

Le procédé met en oeuvre les étapes suivantes, symbolisées par l'organigramme du tableau III (dont la nomenclature se réfère au cas de 13 fréquences fondamentales et d'un spectre i.r. ou Raman pouvant comporter jusqu'à 60 données).

1) A partir du "Début", on commence par entrer en mémoire :
KA(7), tableau contenant le numéro d'ordre des fréquences fondamentales à déterminer, qu'elles soient inconnues ou douteuses.
N(13), tableau des valeurs certaines des fréquences fondamentales connues et des valeurs raisonnablement estimées de celles qui ne sont pas connues (KA(7)).
SPEC (60), tableau des valeurs des fréquences observées en spectrographie i.r. ou Raman, à l'exclusion des fréquences fondamentales.
NR, NT, NINC respectivement nombre de données Raman, nombre de données totales et nombre de fréquences fondamentales à corriger.

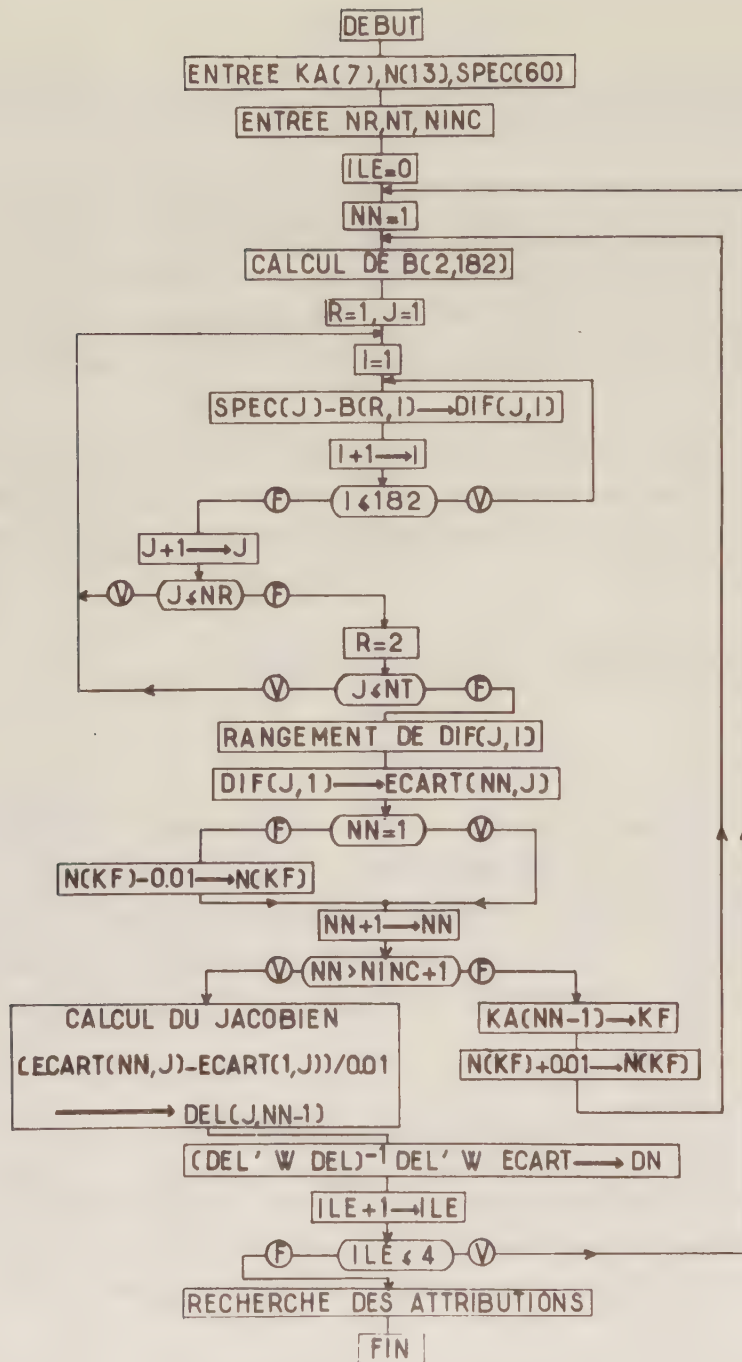


TABLEAU III

Organigramme du procédé d'attribution automatique

2) En partant du Tableau N(13), on calcule systématiquement les valeurs du Tableau B(2,182) contenant toutes les fréquences (Raman et i.r. respectivement) harmoniques et combinaisons d'ordre deux, compatibles avec la symétrie de la molécule.

Pour cela, on résume d'abord les connaissances acquises au moyen de la théorie des groupes en fabriquant un tableau indiquant l'activité i.r. ou R qui peut être attribuée à chacun des couples d'espèces de symétrie représentant la vibration de la molécule considérée. Chacun des couples de fréquences est alors traité de la façon suivante.

a) Recherche des espèces de symétrie correspondantes

b) Entrée des données dans le tableau B(2,182) lorsque l'activité (i.r. ou R) du couple des deux espèces de symétrie est réalisée.

3) On calcule systématiquement toutes les différences entre le spectre observé et les harmoniques et combinaisons préalablement calculées.

Après rangement de ces différentes DIF (J,I) par ordre croissant, on obtient le tableau des écarts ECART (NN,J).

4) On forme ensuite le tableau DEL (J,NN-1) qui caractérise les variations des écarts consécutives à une petite variation de chaque fréquence fondamentale. Ce tableau constitue donc le Jacobien de l'ECART par rapport à N. Son écriture symbolique sera

$$[DEL] = [\Delta ECART] / [\Delta N]$$

5) On corrige alors les fréquences fondamentales douteuses au moyen d'un calcul de moindres carrés pondéré. Au cours de celui-ci on affecte à chaque fréquence observée du tableau SPEC (60) un poids (matrice W) correspondant au degré de confiance qu'on lui attribue, et, par conséquent, à l'influence plus ou moins grande qu'elle doit avoir relativement aux autres fréquences au cours du déroulement du processus.

6) Les fréquences corrigées servent alors de point de départ à un nouveau processus d'ajustement.

Le cycle doit être balayé jusqu'à ce qu'il y ait convergence, c'est-à-dire jusqu'à ce que la correction DN devienne négligeable (ici l'organigramme arrête le procédé à la fin du 5ème cycle).

Utilisation

Le processus a été utilisé dans le cas des hexacarbonyle liquides, à partir du tableau N(13) formé des fréquences fondamentales observées en Raman et des données de JONES (1) pour les autres fréquences. En utilisant une matrice poids de la forme

$$W(h) = 1./(D(h) * N(h))$$

N(h) fréquence fondamentale

D(h) erreur absolue estimée sur la mesure de cette fréquence, on a obtenu, pour $\text{Mo}(\text{CO})_6$, les résultats explicités dans une communication préliminaire (4) et donnés dans le tableau IV. A l'issue de cet essai, il est apparu nécessaire de reprendre l'ensemble du calcul, afin de tenir compte de l'état de polarisation des bandes et de l'observation visuelle. Pour cela, il suffit de modifier les valeurs des fréquences fondamentales estimées au départ dans N(13), afin de tenir compte des nouvelles contraintes* ainsi créées. Pratiquement, c'est ainsi qu'on a imposé l'attribution "2 N(5)" à la fréquence 689,0 qui est forte et polarisée dans le cas de $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Les résultats obtenus sont exprimés dans les Tableaux V et VI.

Ces données Raman (en phase liquide) fournissent ici pour la première fois la valeur de toutes les fréquences fondamentales propres à l'état physique considéré. Ces fréquences sont sensiblement égales à celles trouvées par JONES (1) à partir de données infra-rouge et Raman dans le cas de solutions.

On peut remarquer cependant que les fréquences C-O varient peu, sauf celles de l'espèce F_{1u} qui sont fortement abaissées par rapport à celles observées en solution. Cette tendance est en accord avec les observations de CLARK et CROCIANI concernant les effets du solvant (5).

Les fréquences M-C et M-C-O, quant à elles, présentent une variation de fréquence anarchique également comparable aux effets de solvants.

D'autre part, les valeurs des vibrations N(9) et N(10) des trois complexes ne sont pas en désaccord avec la proposition de JONES obtenue en solide, bien qu'on enregistre cependant une différence importante de fréquence.

* D'un point de vue voisin, l'observation visuelle des spectres pourrait faire penser que la bande $730,4 \text{ cm}^{-1}$ de $\text{W}(\text{CO})_6$ est en fait formée de deux fréquences non séparées, par analogie avec $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Le remplacement de la fréquence $730,4 \text{ cm}^{-1}$ par deux fréquences différentes et la remise en oeuvre du processus ne permet cependant pas d'obtenir d'attribution satisfaisante pour les deux fréquences ainsi artificiellement créées.

86,0	$N(11) = 86,0$	1013,0	$2N(12) = 1012,6$
226,5	$N(8) - N(7) = 230,7$	1092,0	$N(8) + N(12) = 1097,8$
292,0	$N(7) - N(13) = 298,3$	1175,0	?
384,7	$N(4) = 384,7$	1182,6	$2N(8) = 1183,0$
397,6	$N(2) = 397,6$	1289,0	$N(6) - N(8) = 1374$
448,3	$N(10) = 448,3$	1430,0	$N(6) - N(12) = 1459,2$
507,5	$N(8) - N(9) = 494,2$	1617,6	$N(3) - N(2) = 1616,1$
568,0	$N(12) + N(13) = 568,8$	1732,5	$N(1) - N(4) = 1730,0$
595,6	$N(9) + N(12) = 603,6$	1890,4	$N(6) - N(13) = 1903,0$
689,0	$N(8) + N(9) = 688,8$	2013,7	$N(3) = 2013,7$
717,6	$N(4) + N(5) = 717,6$	2114,7	$N(1) = 2114,7$
770,7	$2N(4) = 769,4$	2195,5	$N(1) + N(11) = 2200,7$
823,8	$N(4) + N(10) = 833,0$	2327,5	$N(6) + N(7) = 2326,3$
869,8	$N(7) + N(12) = 867,1$	2399,0	$N(3) + N(4) = 2398,4$
953,0	$N(7) + N(8) = 952,3$	2551,8	$N(6) + N(8) = 2557,0$

TABLEAU IV

Attribution des fréquences Raman pour la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$

Fré- quence cm ⁻¹	Cr(CO) ₆ Attribution	Fré- quence cm ⁻¹	Mo(CO) ₆ Attribution	Fré- quence cm ⁻¹	W(CO) ₆ Attribution
94,8	N(11)	86,0	N(11)	88,3	N(11)
289,0	N(8)-N(9)=288,7	226,5	N(7)-N(8)=229,9	292,4	N(8)-N(9)=286,0
334,0	N(10)-N(11)=341,2	292,0	N(8)-N(13)=297,3		
378,6	N(2)	384,7	N(4)	413,0	N(4)
386,6	N(4)	397,6	N(2)	427,3	N(2)
436,0	N(10)	448,3	N(10)	458,3	N(10)
533,3	N(10)+N(11)=530,8				
		507,5	N(7)-N(9)=507,0	481,0	N(7)-N(9)=481,1
575,4	N(12)+N(13)=575,5	568,0	N(12)+N(13)=568,6	583,4	N(12)+N(13)=583,3
625,0	?				
662,9	N(9)+N(12)=654,4	595,6	N(9)+N(12)=588,8	667,9	N(7)+N(9)=679,9
731,0	2N(5)=731,0	689,0	2N(5)=689,0	730,4	2N(5)=730,4
765,5	N(2)+N(4)=765,2	717,6	2N(8)=719,0		
		770,7	2N(4)=769,4	822,4	N(5)+N(10)=823,5
871,5	2N(10)=872,0	823,8	N(4)+N(10)=833,0	886,0	N(2)+N(10)=885,6
943,0	N(8)+N(12)=943,1	869,8	N(8)+N(12)=865,9		
		953,0	N(7)+N(8)=948,9	964,8	N(7)+N(8)=965,9
1015,8	2N(12)=1016,0	1013,0	2N(12)=1012,8	1041,0	2N(12)=1041,0
		1092,0	N(7)+N(12)=1095,8		
1066,0	?	1175,0	?		
1091,0	N(7)+N(8)=1081,5	1182,6	2N(7)=1178,8	1165,0	2N(7)=1161,0
1164,0	N(7)+N(12)=1154,4			1241,5	?
1310,0	N(6)-N(7)=1322,2	1289,0	N(6)-N(7)=1378,3	1326,0	N(6)-N(7)=1360,7
1337,0	?	1430,0	N(6)-N(12)=1461,3	1419,0	N(6)-N(12)=1420,7
1531,0	N(6)-N(8)=1533,5			1508,0	N(3)-N(10)=1548,2
1633,6	N(3)-N(2)=1634,9	1617,6	N(3)-N(2)=1616,1	1595,0	N(3)-N(4)=1593,5
1723,5	N(1)-N(4)=1723,7	1732,5	N(1)-N(4)=1730,0	1703,0	N(1)-N(4)=1703,0
1880,0	N(6)-N(13)=1901,1	1890,4	N(6)-N(9)=1885,3	1882,0	N(6)-N(13)=1878,4
2013,5	N(3)	2013,7	N(3)	2006,5	N(3)
2110,3	N(1)	2114,7	N(1)	2116,0	N(1)
2205,0	N(1)+N(11)=2205,1	2195,5	N(1)+N(11)=2200,7	2204,0	N(1)+N(11)=2204,3
2406,5	N(6)+N(8)=2403,7	2327,5	N(6)+N(8)=2327,2	2326,0	N(6)+N(8)=2326,6
		2399,0	N(3)+N(4)=2398,4		
2618,5	N(6)+N(7)=2615,0	2551,8	N(6)+N(7)=2557,1		

TABLEAU V - Attributions des fréquences observées en Raman

N°	Attribution		Cr(CO) ₆	Mo(CO) ₆	W(CO) ₆
N(1)	ν (CO)	A _{1g}	2110,3(2112,4)	2114,7(2116,7)	2116,0(2116,6)
N(2)	ν (MC)	A _{1g}	378,6(381,2)	397,6(402,2)	427,3(427,1)
N(3)	ν (CO)	E _g	2013,5(2018,4)	2013,7(2018,8)	2006,5(2009,8)
N(4)	ν (MC)	E _g	386,6(394)	384,7(392,0)	413,0(412,0)
N(5)	δ (MCO)	F _{1g}	365,5 -	344,5 -	365,2 -
N(6)	ν (CO)	F _{1u}	1968,6(1984,4)	1967,7(1986,1)	1941,2(1976,6)
N(7)	δ (MCO)	F _{1u}	646,4(664,6)	589,4(592,8)	581,5(583,1)
N(8)	ν (MC)		435,1(443,8)	359,5(367,0)	385,4(374,4)
N(9)	δ (CMC)	F _{1u}	146,4(103,0)	82,4(91,0)	99,4(92,0)
N(10)	δ (MCO)	F _{2g}	436,0 -	448,3 -	458,3 -
N(11)	δ (CMC)	F _{2g}	94,8(100,8)	86,0(91,0)	88,3(92,0)
N(12)	δ (MCO)	F _{2u}	508,0 -	506,4 -	520,5 -
N(13)	δ (CMC)	F _{2u}	67,5 -	62,2 -	62,8 -

TABLEAU VI

Fréquences fondamentales compatibles avec les données Raman de M(CO)₆ liquide. Les fréquences en italiques sont les fréquences de M(CO)₆ en solution.

Réponse du processus

Le processus automatique envisagé a d'abord été testé sur un exemple déjà traité par JONES, à savoir le problème des attributions de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gazeux ; les résultats obtenus ont été identiques. Ceci permet d'accorder un degré de confiance élevé à notre procédé.

Cependant, la mise en oeuvre peut présenter plusieurs difficultés :

1) *Attributions douteuses fournies par le procédé.* Ceci peut être dû à la présence de phénomènes parasites (raies isotopiques du corps considéré, impuretés, etc...) mais également à la cohésion interne du processus envisagé (présence d'un faible poids sur la fréquence concernée).

2) *Anharmonicité.* Le programme peut utiliser des fréquences anharmoniques et effectuer les corrections nécessaires à condition que les informations préalables aient été introduites au sujet des ordres de grandeur de l'anharmonicité. On peut également se servir de la matrice poids W pour affecter une importance moindre - dans le calcul de moindres carrés - aux raies soupçonnées d'être sensibles à l'anharmonicité (il s'agira alors d'une méthode indirecte de détermination des valeurs des fréquences harmoniques corrigées au cours du processus).

3) *Stabilité et convergence.* Le programme doit en général parcourir 4 ou 5 cycles pour arriver à une convergence correcte (20 min de calcul sur IBM 7044). Lorsqu'il n'y a pas convergence, il est possible qu'une ou plusieurs colonnes du Jacobien soient entièrement formées d'éléments nuls. Cela revient à dire que la variation de la (ou des) fréquences de départ correspondant à cette (ou ces) colonne(s) n'agit sur aucun des écarts considérés. La détermination de la (ou des) fréquence(s) mal connue(s) est alors impossible au moyen des données du problème considéré. Une remise en question de la valeur initiale de la (ou des) fréquence(s) concernée(s) peut permettre alors d'aboutir à la solution. Dans le cas contraire, il est nécessaire de reprendre le processus en supprimant du raffinement la (ou les) fréquence(s) responsable(s) de l'instabilité. Il ne saurait être exclu d'enregistrer au cours de l'itération la présence d'oscillations : une remise en question des poids affectés aux diverses fréquences devrait permettre de supprimer cet inconvénient ; pour notre part, nous n'avons jamais constaté d'oscillations au cours de tous nos essais.

I.5 - CONSTANTES DE FORCES DES MOLECULES $M(\text{CO})_6$

I.5.1 - Champs de forces des molécules $M(\text{CO})_6$ en solution

De nombreux calculs de constantes de forces ont été menés à bien pour déterminer tout ou partie des constantes de $M(\text{CO})_6$ en solution.

En 1963, COTTON et KRAIHANZEL (6) déterminent les trois quantités k_{CO} , $k_{\text{CO},\text{C}'\text{O}}^{\text{c}}$ et $k_{\text{CO},\text{CO}}^{\text{t}}$ en utilisant un champ de forces limité à l'étude des vibrations CO et basé sur les hypothèses générales suivantes :

a) *Les interactions entre les vibrateurs CO et les autres vibrateurs sont négligées, car elles sont soit négligeables, soit invariables tout au long d'une série de composés.*

b) *Les fréquences de vibration CO ne sont pas corrigées d'anharmonicité.*

c) *Les interactions entre vibrateurs CO sont paramétrées en fonction de l'idée que les interactions π sont prépondérantes.*

En 1963, JONES (7) calcule les constantes de forces principales de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$, en utilisant un champ de force de valence paramétré, et des vibrations CO corrigées d'anharmonicité.

HAAS et SHELINE (8) proposent une interprétation nouvelle des résultats de COTTON et KRAIHANZEL, en explicitant la nature de la différence existant entre constantes de forces CO "effectives" K_{CO} et "exactes" F_{CO} : ils montrent que les constantes K_{CO} définies par COTTON dépendent principalement de la constante F_{CO} mais aussi des constantes F_{MC} et $F_{\text{MC},\text{CO}}$. Ces auteurs proposent d'autre part un mécanisme d'interaction CO-C'O' basé sur un modèle d'interaction dipole-dipole.

Enfin, en 1969, JONES et Al. (1), à partir de données spectroscopiques très complètes provenant de $M(\text{C}^{12}\text{O}^{16})_6$, $M(\text{C}^{13}\text{O}^{16})_6$, $M(\text{C}^{12}\text{O}^{18})_6$ et de fréquences CO corrigées d'anharmonicité, ont déterminé avec une grande sûreté la plupart des constantes de forces des molécules $M(\text{CO})_6$ à l'état de gaz et de solutions.

I.5.2 - Champs de forces des molécules $M(\text{CO})_6$ à l'état liquide

L'absence de données vibrationnelles fournies par l'étude de molécules isotopiques, nous a conduit à calculer les constantes de forces des molécules $M(\text{CO})_6$ liquides dans l'approximation du champ de force paramétré proposé par JONES (7).

La forme analytique de ce champ est rappelée dans le tableau VIII, les coordonnées internes et symétriques utilisées étant fournies dans la figure 2 et le tableau IX.

Nous avons calculé successivement les constantes de forces des molécules $M(CO)_6$ à l'état liquide et des molécules $M(CO)_6$ en solution dans CCl_4 ; les fréquences utilisées, point de départ du calcul de constantes de forces - tant dans le cas de $M(CO)_6$ liquide que dans celui de $M(CO)_6$ en solution dans CCl_4 - n'ont pas subi de correction d'anharmonicité : en effet, les données spectroscopiques Raman des hexacarbonyles liquides interdisant toute correction d'anharmonicité (absence de données dans la région $3000-4000\text{ cm}^{-1}$) il était nécessaire pour que les comparaisons soient significatives d'utiliser des données "en solution" elles aussi non corrigées d'anharmonicité.

A partir du champ de forces adopté on a calculé les fréquences fondamentales avec des écarts comparables à ceux observés par JONES (7).

Pour les raisons signalées plus haut, le procédé employé ne peut évidemment nous fournir des constantes de forces aussi précises que celles obtenues par JONES à partir de molécules isotopiques (1).

Il permet cependant d'observer les variations de ces constantes aux changements d'état physique et se trouve être ici le seul applicable.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau VII. Ce tableau permet de comparer les constantes de forces calculées à partir de données obtenues dans le cas du liquide à des constantes de forces calculées à partir des données de la solution. Ces dernières sont principalement celles fournies par JONES (1). Toutefois nous avons été conduits à chercher une estimation raisonnable pour les valeurs $N(5)$, $N(10)$, $N(12)$, $N(13)$ dans le cas de la solution ; nous avons pu affecter à ces fréquences des poids variables, ce qui permet, soit d'obtenir des valeurs de constantes de forces peu influencées par les valeurs en question (pas de parenthèses dans le tableau) soit d'obtenir des valeurs qui dépendent de la même façon des fréquences observées par JONES et des fréquences estimées $N(5)$, $N(10)$, $N(12)$, $N(13)$.

Nous considérons que la comparaison des valeurs des constantes de forces des deux colonnes 1 et 2 permet de déterminer jusqu'à quel point les valeurs de la colonne 1 sont significatives pour une comparaison avec les données du liquide.

	Cr(CO)_6° mdyn/Å			Mo(CO)_6° mdyn/Å			W(CO)_6° mdyn/Å		
	Liquide	Solution		Liquide	Solution		Liquide	Solution	
		Col.1	Col.2		Col.1	Col.2		Col.1	Col.2
$F_{\text{C-O}}$	16,336	16,429	(16,429)	16,454	16,529	(16,529)	16,183	16,367	(16,367)
$F_{\text{M-C}}$	2,061	2,109	(2,109)	1,932	2,000	(2,000)	2,410	2,342	(2,342)
$F_{\text{M-C-O}}$	0,571	0,628	(0,602)	0,591	0,607	(0,582)	0,601	0,617	(0,599)
$F_{\text{C-M-C}}$	0,349	0,335	(0,442)	0,281	0,285	(0,382)	0,306	0,300	(0,367)
$F_{\beta\beta'}$	0,183	0,201	(0,226)	0,225	0,204	(0,229)	0,199	0,185	(0,206)
$F_{\beta\beta''} + F_{\beta\beta''''}$	0,052	0,070	(0,070)	0,049	0,050	(0,050)	0,038	0,039	(0,039)
B	0,232	0,201	(0,201)	0,161	0,129	(0,129)	0,231	0,155	(0,155)
D	0,638	0,597	(0,597)	0,700	0,630	(0,630)	0,815	0,700	(0,700)
A	0,382	0,224	(0,149)	0,191	0,272	(0,169)	0,260	0,321	(0,209)
Z	3,196	3,118	(3,117)	3,810	3,798	(3,798)	3,449	3,120	(3,120)

Colonne 1 : constantes de forces ne tenant compte que partiellement des valeurs des fréquences estimées

Colonne 2 : constantes de forces prenant en compte également les valeurs observées et estimées

TABLEAU VII

A_{1g}	$F_{11} = F_{CO} + 3qB$ $F_{12} = F_{MC} + qD^2 / 3B$ $F_{12} = (1 - q)D$
F_g	$F_{33} = F_{CO} + 3qB(Z - 2) / (Z + 4)$ $F_{44} = F_{MC} + [qD^2 / 3B] [(Z - 2) / (Z + 4)]$ $F_{34} = [1 - q(Z - 2) / (Z + 4)] D$
F_{1g}	$F_{55} = F_{\beta} - F_{\beta\beta'} - 2F_{\beta\beta''}$
F_{1u}	$F_{66} = F_{CO} - 3qBZ / (Z + 4)$ $F_{77} = F_{MC} - [qD^2 / 3B] [Z / (Z + 4)]$ $F_{88} = F_{\beta} + F_{\beta\beta'} + 2(F_{\beta\beta''} + F_{\beta\beta''''})$ $F_{99} = [8A / (3A + 1)] F_{\alpha} + 4F_{\alpha\alpha'}$ $F_{67} = [1 + qZ / (Z + 4)] D$ $F_{68} = 0$ $F_{69} = 0$ $F_{78} = - 2 \sqrt{2} K$ $F_{79} = 2H$ $F_{89} = \sqrt{2} T$
F_{2g}	$F_{10,10} = F_{\beta} - F_{\beta\beta'} + 2F_{\beta\beta''}$ $F_{11,11} = [4 (1 - A) / (1 + 3A)] F_{\alpha}$ $F_{10,11} = T$
F_{2u}	$F_{12,12} = F_{\beta} + F_{\beta\beta'} - 2(F_{\beta\beta''} + F_{\beta\beta''''})$ $F_{13,13} = [8A / (3A + 1)] F_{\alpha} - 4F_{\alpha\alpha'}$ $F_{12,13} = \sqrt{2} T$

TABLEAU VIII - Matrice F de $M(CO)_6$

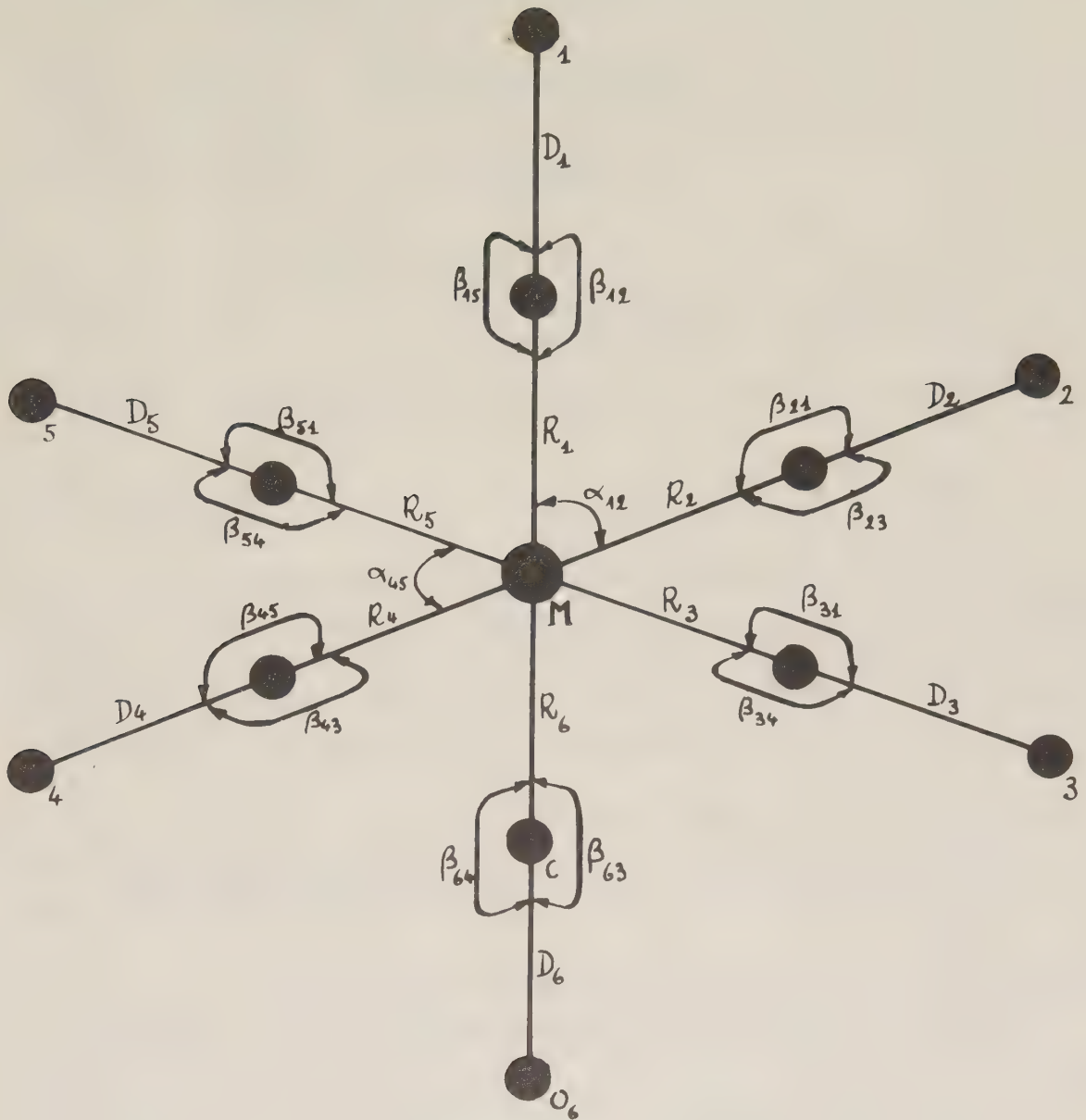


Figure 2

Coordonnées internes des molécules $M(CO)_6$

$$S_1^{A_{1g}} = (\sqrt{6})^{-1} \{ D_1 + D_2 + D_3 + D_4 + D_5 + D_6 \}$$

$$S_2^{A_{1g}} = (\sqrt{6})^{-1} \{ R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6 \}$$

$$S_{3a}^{E_g} = (\sqrt{12})^{-1} \{ 2D_1 + 2D_6 - D_2 - D_3 - D_4 - D_5 \}$$

$$S_{3b}^{E_g} = \frac{1}{2} \{ D_2 + D_4 - D_3 - D_5 \}$$

$$S_{4a}^{E_g} = (\sqrt{12})^{-1} \{ 2R_1 + 2R_6 - R_2 - R_3 - R_4 - R_5 \}$$

$$S_{4b}^{E_g} = \frac{1}{2} \{ R_2 + R_4 - R_3 - R_5 \}$$

$$S_5^{F_{1g}} = \frac{1}{2} \{ \beta_{23} - \beta_{32} - \beta_{43} + \beta_{52} \}$$

$$S_6^{F_{1u}} = (\sqrt{2})^{-1} \{ D_1 - D_6 \}$$

$$S_7^{F_{1u}} = (\sqrt{2})^{-1} \{ R_1 - R_6 \}$$

$$S_8^{F_{1u}} = \frac{1}{2} \{ \beta_{21} + \beta_{31} + \beta_{41} + \beta_{51} \}$$

$$S_9^{F_{1u}} = (\sqrt{8})^{-1} \{ \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{15} - \alpha_{26} - \alpha_{36} - \alpha_{46} - \alpha_{56} \}$$

$$S_{10}^{F_{2g}} = \frac{1}{2} \{ \beta_{23} + \beta_{32} - \beta_{43} - \beta_{52} \}$$

$$S_{11}^{F_{2g}} = \frac{1}{2} \{ \alpha_{23} + \alpha_{45} - \alpha_{25} - \alpha_{34} \}$$

$$S_{12}^{F_{2u}} = \frac{1}{2} \{ \beta_{12} + \beta_{41} - \beta_{51} - \beta_{31} \}$$

$$S_{13}^{F_{2u}} = (\sqrt{8})^{-1} \{ \alpha_{12} + \alpha_{14} + \alpha_{36} + \alpha_{56} - \alpha_{26} - \alpha_{46} - \alpha_{13} - \alpha_{15} \}$$

TABLEAU IX

Coordonnées de symétrie des molécules $M(CO)_6$

On peut remarquer, en fait, un abaissement significatif de F_{C-O} mais au contraire des variations peu significatives sur les constantes de forces F_{M-C} , F_{M-C-O} et F_{C-M-C} . Enfin, compte tenu du caractère abstrait des paramètres A, B, D, Z, des champs de forces, il nous paraît prudent dans tous les cas de ne pas tenter de comparaison précise en ce qui les concerne. On peut cependant noter le fait que ces paramètres ne varient pas considérablement.

Il apparaît en définitive qu'une très grande précision est nécessaire (aussi bien au niveau des données expérimentales - anharmonicité, molécules isotopiques, etc...- qu'à celui du champ de forces utilisé) pour déterminer avec sécurité des influences du changement d'état physique sur les constantes de forces des molécules considérées.

I.6 - CONCLUSION

Cette partie de notre travail a donc montré, sur le plan expérimental, une possibilité nouvelle d'étude spectrographique des complexes de coordination : à l'état fondu, sous atmosphère contrôlée, il semble en effet possible, par la seule utilisation de la spectrographie Raman, d'obtenir une somme suffisante d'informations qui permette le calcul approché des constantes de force.

Dans le cas étudié, l'observation des harmoniques et des combinaisons nous a fourni la possibilité de calculer à partir des seules données Raman, toutes les valeurs des fréquences actives en I.R. ou totalement inactives.

Sur le plan de l'analyse vibrationnelle, nous nous trouvons dans un domaine déjà exploré et l'exploitation de nouveaux résultats expérimentaux a constitué pour nous une première occasion de mettre en oeuvre la méthode de Wilson. Ce travail doit donc être considéré comme préliminaire à l'étude des complexes de formule $M(CO)_6L$, menée au cours des Chapitres II et III.

CHAPITRE II

=====

SPECTRE VIBRATIONNEL ET ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES

DES DERIVES $M(CO)_5 PH_3$ ($M = Cr, Mo, W$)

CHAPITRE II =====

SPECTRE VIBRATIONNEL ET ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES DES DERIVES $M(CO)_5 PH_3$ ($M = Cr, Mo, W$)

II.1 - INTRODUCTION

Les complexes des métaux de transition $M(CO)_{m-n}L_n$ ont fait l'objet de nombreuses études, en particulier dans le cas où L représente un ligand phosphoré PA_3 . Beaucoup d'auteurs ont utilisé des méthodes de calcul approximatives, telle la méthode de COTTON KRAIHANZEL évoquée précédemment, consistant le plus souvent à admettre que les vibreurs CO peuvent être traités isolément (6,7,9,10). En ce qui concerne les constantes de forces de liaisons métal-ligand, qui nous intéressent particulièrement, il n'est pas possible de faire des approximations du même type compte-tenu des importants couplages électroniques existant entre vibreurs possédant par ailleurs des fréquences proches.

Le but du présent travail est donc de mettre en oeuvre un calcul vibrationnel incluant tous les modes normaux de vibration, afin d'étudier ces modes et de déterminer avec une précision suffisante la valeur de la constante de force métal-ligand.

Le parti pris dans ce type de travail, de ne pas utiliser des molécules isotopiques, nous défendra évidemment d'attendre de nos résultats numériques une précision analogue à celle obtenue par JONES sur une autre molécule de même symétrie $M(CO)_5Br$ (18).

Nous avons choisi de traiter le cas des complexes $M(CO)_5PH_3$ de symétrie C_{4v} , qui constituent de toute évidence le cas le plus simple dans la série des composés dérivés des phosphines $M(CO)_5PA_3$.

Dans un premier paragraphe, nous exposons les résultats de l'étude spectroscopique effectuée en IR et Raman, dans un domaine de fréquences compris entre 4000 et 40 cm^{-1} . Nous discutons ensuite des problèmes d'attribution par zones : l'utilisation de la notion de filiation permet en particulier de proposer une attribution raisonnable de la plupart des modes normaux de vibration dans l'intervalle $700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

Enfin, la mise en oeuvre d'une analyse en coordonnées normales permet de décrire les vibrations de la molécule et de proposer un champ de force complet rendant bien compte de la plupart des fréquences observées.

II.2 - RELEVES SPECTROGRAPHIQUES

Les spectres Raman sont enregistrés, comme pour les spectres des molécules $M(CO)_6$ à l'état liquide, avec un appareil Coderg PH1 utilisant comme source la raie verte ($\lambda = 4880\text{ Å}$) d'un laser à argon ionisé.

Entre 4000 et 200 cm^{-1} , les spectres IR sont obtenus avec un appareil Perkin-Elmer 225. La région spectrale $400\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ est explorée à l'aide d'un spectromètre interférentiel R.I.I.C.

Les incertitudes sur la détermination des fréquences sont respectivement de $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ en Raman et $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ en Infra Rouge.

Les fréquences observées en I.R. et Raman sont relevées dans les tableaux X, XI, et XII correspondant respectivement aux dérivés monosubstitués du chrome, molybdène et tungstène.

Les spectres Raman de ces composés sont donnés dans l'intervalle $50\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ (figures 3, 4 et 5).

I.R.		Raman		Attributions	
2351	f	2366	f	ν (PH)	E
		2346	m, P	ν (PH)	A_1
2074	f	2074	m, P	ν (CO)	A_1 éq
		1989	TF	ν (CO)	B_1
1951	TF	1959	F	ν (CO)	E + A_1 ax
1073	f			δ (HPH)	E
1013	m	1013	m	δ (HPH)	A_1
742	f	740	tf	Γ (PH ₃)	E
671	F	672	tf	δ (MCO)	A_1
			681 ^x tf 669 ^x tf		
660	F	660	tf	δ (MCO)	E
			656 ^x tf		
540	tf	545	tf	δ (MCO)	E
		535	tf	δ (MCO)	B_1 ou B_2
503 ⁺	tf			δ (MCO)	E
		467	F, P	ν (MC)	A_1 ax
457	F			ν (MC)	E
		404	ép	ν (MC)	B_1
		393	TF, P	ν (MC)	A_1 éq
294 [*]	f	291	F, P	ν (MP)	A_1
130 [*]	f	133 ^x	ep	δ (CMC)	B_2
				δ (CMP)	B_1
108 [*]	f	107 ^x	TF	δ (CMC)	A_1 + 2E
60 [*]	f	56 ^x	f	δ (CMP)	E

TABLEAU X

Fréquences et attributions pour la molécule $\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$

Mesures effectuées en solution dans le cyclohexane, dans le tétrachlorure de carbone (+), en suspension dans la vaseline (*), ou à l'état solide (x).

I.R.		Raman		Attributions	
		2360	ép	ν (P-H)	E
2342	f	2350	m, P	ν (P-H)	A_1
2080	f	2081	m, P	ν (C-O)	A_1 éq
1988	tf	1994	TF	ν (C-O)	B_1
1960	TF	1959	F	ν (C-O)	E + A_1 ax
1065	tf			δ (H-P-H)	E
997	m	1006		δ (H-P-H)	A_1
908	f			δ (M-C-O)	A_1
591	F			δ (M-C-O)	E
529	tf			δ (M-C-O)	E
519	tf			δ (M-C-O)	E
418		426 ⁺	TF, P	ν (M-C)	A_1 ax(*)
386		403 ⁺	TF	ν (M-C)	B_1 + A_1 eq(*)
376	F			ν (M-C)	E
273 ^x	m	273	F, P	ν (M-P)	A_1
		116 ^x	F	δ (C-M-C)	B_2
				δ (C-M-P)	B_1^2
		97 ^x	TF	δ (C-M-C)	A_1 + 2E
		69 ^x		δ (C-M-P)	E

TABLEAU XI

Fréquences et attributions pour la molécule $\text{Mo(CO)}_5\text{PH}_3$

Mesures effectuées en solution dans le cyclohexane, dans le chlorure de méthylène (+) ou à l'état solide (x)

* Attributions retenues après raffinement

I.R.		Raman		Attributions	
		2369	f	ν (PH)	E
2347	f	2353	m; P	ν (PH)	A_1
2080	f	2080	m, P	ν (CO)	A_1 éq
1981	tf	1986	TF	ν (CO)	B_1
1952	TF	1956	F	ν (CO)	E + A_1 ax
1075	f			δ (HPH)	E
			1013 ^x m		
1013	m		1002 ^x m	δ (HPH)	A_1
659	f			Γ (PH ₃)	
598	F			δ (MCO)	A_1
584	F	589	f	δ (MCO)	E
540	tf	540	f	δ (MCO)	E
517	tf			δ (MCO)	E
		485 ^x	tf	δ (MCO)	B_1 ou B_2
443	tf	443 ⁺	TF, P	ν (MC)	A_1 éq
428	tf	429 ⁺	TF	ν (MC)	B_1
				ν (MC)	A_1 ax
382	F			ν (MC)	E
279*	f	278	F, P	ν (MP)	A_1
122*	f	107 ^x	ep	δ (CMC)	B_2
				δ (CMP)	B_1
88*	f	101 ^x	TF	δ (CMC)	A_1 + 2E
49*	f	58 ^x		δ (CMP)	E

TABLEAU XII

Fréquences et attributions pour la molécule $W(CO)_5 PH_3$

Mesures effectuées en solution dans le cyclohexane, dans le chlorure de méthylène (+), en suspension dans la vaseline (*), ou à l'état solide (x).

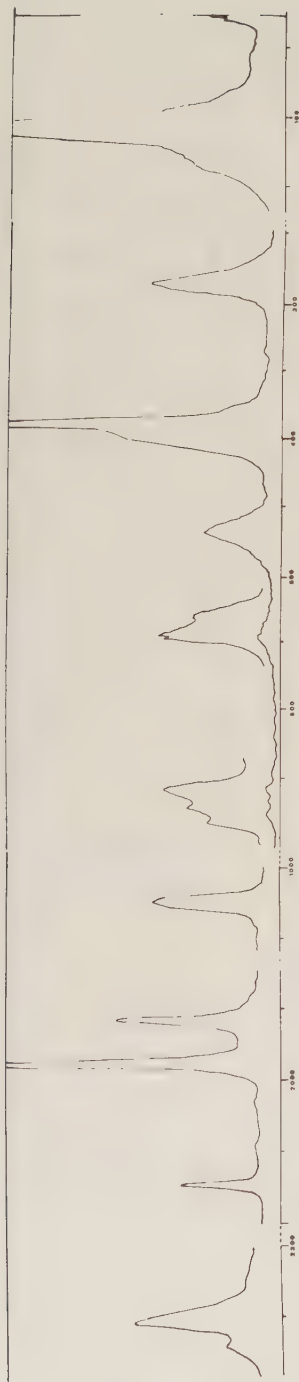


Figure 3



Figure 4

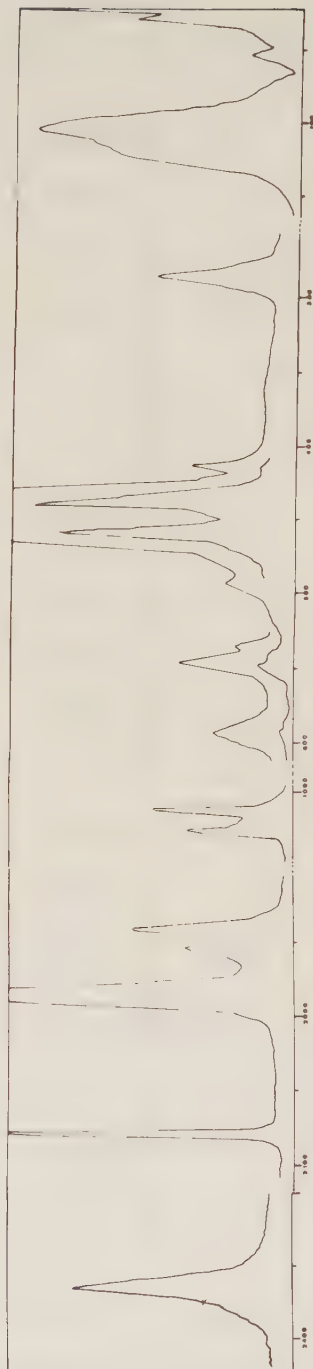


Figure 5

Figures 3, 4 et 5 : Spectres Raman de $M(CO)_5PH_3$ à l'état de poudre (respectivement $M = Cr, Mo$ et W)

Modes	C_{3v} A_1 C_{4v}	A_2	B_1	B_2	C_{3v} E C_{4v}
Extensions ν (PH)	1				1
Extensions ν (CO)	2		IR		1
Déformations δ (PH ₃)	1				1
Balancement Γ (PH ₃)					1
Déformations δ (MCO)	1	11n	1R	1R	3
Extensions ν (MC)	2		1R		1
Extension ν (MP)	1				
Déformations δ (CMC)	1		1R	1R	2
Déformations δ (CMP)					1

TABEAU XIII

Nombre, espèces de symétrie et activités des différents modes fondamentaux de vibration.

L'absence de spécification particulière (R : actif en Raman seulement, In : totalement inactif), signifie que les modes sont actifs aussi bien en IR qu'en Raman.

II.3 - ATTRIBUTION DES FREQUENCES

L'attribution des fréquences observées aux modes de vibration s'effectue dans l'approximation des vibrations de groupe. Les molécules $M(CO)_5 PH_3$ possèdent 39 vibrations fondamentales dénombrables par les procédés classiques de la théorie des groupes.

Groupelement PH_3 : $\Gamma = 2A_1 + 3E$

Groupelement $P-M(CO)_5$: $\Gamma = 7A_1 + A_2 + 4B_1 + 2B_2 + 8E$

A ces (8 + 30) vibrations fondamentales, il faudrait ajouter le mouvement de torsion $\tau(PH_3)$ de tout le groupelement PH_3 autour de la liaison métal-phosphore. Toutefois, ce mouvement ne donnant lieu à aucun phénomène vibrationnel, comme nous le verrons plus loin, il n'en sera pas tenu compte ici. Dans le tableau IV sont résumés nombre, espèce de symétrie et activités des différents modes de vibration des complexes $M(CO)_5 PH_3$.

ANALYSE DES SPECTRES

II.3.1 - Domaine des vibrations d'extension P-H (2300-2400 cm^{-1})

$$\Gamma_{P-H} = A_1 + E$$

Les deux bandes P - H attendues sont actives aussi bien en I.R. qu'en Raman. Les spectres Raman des trois complexes montrent deux bandes dont l'attribution est immédiate, puisque la plus intense est complètement polarisée ; nous l'attribuons à la vibration d'espèce A_1 . La bande la plus faible, en épaule-ment de la première est attribuée à l'extension P - H de symétrie E (fig. 6a, 6b et 6c). Par contre, nous n'observons, et ceci dans les trois cas, qu'une seule bande en I.R. conformément aux résultats que FISCHER (12) obtenait pour le complexe $Cr(CO)_5 PH_3$. Il est probable que cette bande très large correspond à la dégéné- rescence accidentelle des deux modes A_1 et E (fig. 6d).

II.3.2 - Domaine des vibrations d'extension C-O (1900-2200 cm^{-1})

$$\Gamma_{C-O} = 2A_1 + B_1 + E$$

L'analyse de ce domaine de fréquence est très classique. On sait notamment que la bande dégénérée de type E correspond à une variation impor- tante du moment dipolaire : on s'attend donc à ce qu'elle soit intense en I.R. Par contre, le mouvement symétrique des quatre C-O coplanaires ne correspond qu'à une très faible variation du moment dipolaire ; cette variation devant être d'autant plus faible que le groupelement substituant est moins perturbateur, on peut supposer qu'elle donnera en I.R. une bande très peu intense.

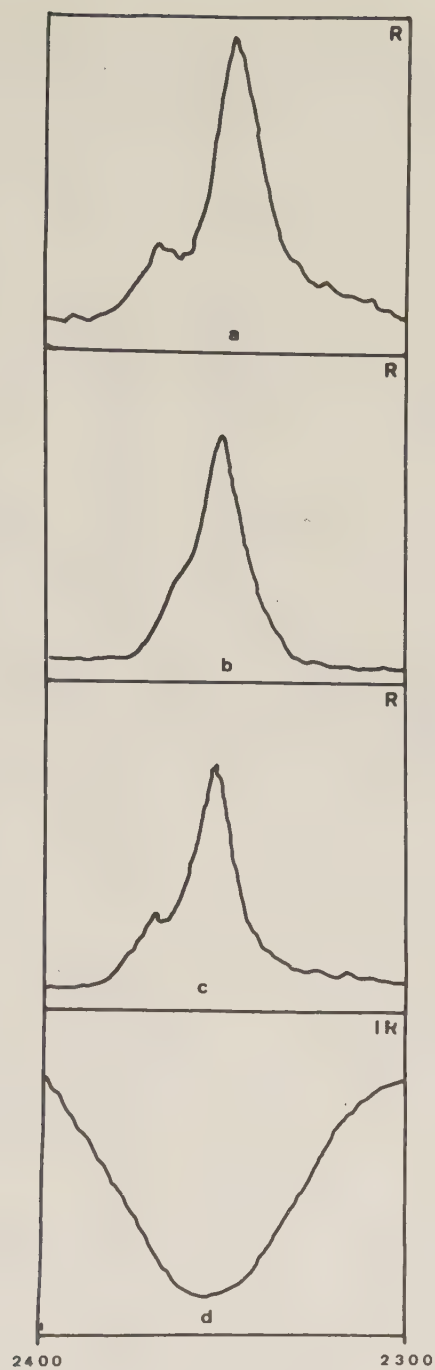


Figure 6

Spectres Raman et infra rouge dans le domaine des extensions PH

a, b, c spectres Raman des dérivés $M(CO)_5PH_3$ respectivement du chrome, du molybdène et du tungstène.

d, spectra infra rouge du dérivé $W(CO)_5PH_3$

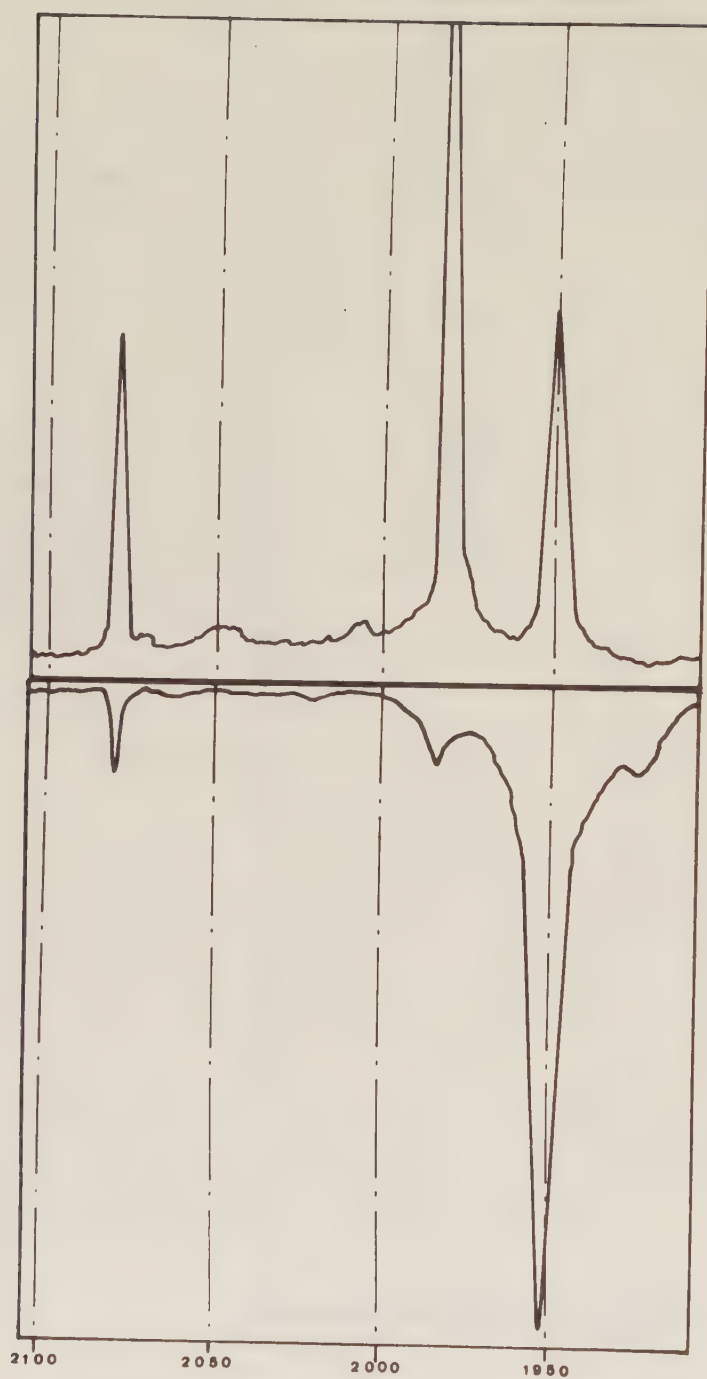


Figure 7

Spectres Raman et infra rouge du complexe
 $\text{W(CO)}_5\text{PH}_3$ dans la zone des extensions CO

Au cours de la vibration A_1 équatoriale, l'ellipsoïde de polarisabilité de la molécule est fortement modifié ; cette bande sera donc intense en diffusion Raman. Le même raisonnement pourrait être fait pour le mode B_1 .

L'examen des spectres (fig. 7) donne des résultats qui confirment ces prévisions :

La bande de plus haute fréquence est faible en I.R., intense et complètement polarisée en Raman ; on peut donc l'attribuer avec certitude à la vibration A_1 équatoriale. Du fait de la dégénérescence accidentelle des modes E et A_1 axial, on observe tant en I.R. qu'en Raman une bande très intense et de profil symétrique.

Toutefois, en diffusion Raman, il n'est pas possible de mettre en évidence la polarisation que sa composante A_1 devrait lui conférer. Cette dégénérescence a par ailleurs été notée de nombreuses fois dans les monosubstitués tels que $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PEt}_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$. La bande très intense observée en diffusion seulement, dépolarisée, est affectée à la vibration B_1 des quatre groupements CO équatoriaux. La faible perturbation de symétrie apportée par le groupement PH_3 explique la présence en I.R. de cette bande B_1 théoriquement interdite.

II.3.3.- Domaine des déformations du groupement PH_3 ($1100\text{-}700\text{cm}^{-1}$)

Deux sortes de mouvements sont attendus : les déformations des angles HPH, de symétrie A_1 et E, et le balancement de tout l'ensemble PH_3 autour de l'atome de phosphore, de symétrie E. Le domaine des vibrations $\delta(\text{PH}_3)$ a été de nombreuses fois étudié (11, 12, 14, 15, 16) ; ces fréquences se situent aux alentours de 1000 cm^{-1} . Le mouvement totalement symétrique est attendu plus actif en I.R. que le mouvement dégénéré.

Nous observons deux bandes I.R. : vers 1075 et 1015 cm^{-1} pour les deux complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ et $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$; à 1065 et 991 cm^{-1} pour $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$.

En accord avec les travaux de BIGORGNE (11) effectués en particulier sur $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PH}_3$ et $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$, nous attribuons la fréquence la plus basse au mode A_1 , l'autre au mode d'espèce E.

On doit cependant remarquer que les spectres Raman de ces complexes ne présentent qu'une seule bande, d'allure parfaitement symétrique en solution et dont l'état de polarisation n'a pu être déterminé.

O_h	D_{4h}	C_{4v}
A_{1g}	A_{1g}	A_1
E_g	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + B_1$
F_{1g}	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$
F_{2g}	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$
F_{1u}	$A_{2u} + E_u$	$A_1 + E$
F_{2u}	$B_{2u} + E_u$	$B_1 + E$

TABLEAU XIV

Corrélations des espèces de symétrie du groupe O_h
au groupe C_{4v} par l'intermédiaire de D_{4h}

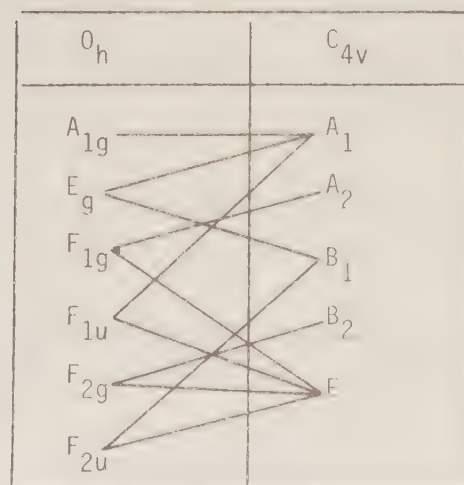


TABLEAU XV

Diagramme des corrélations $O_h - C_{4v}$

Le domaine du mouvement de "rocking" (PH_3) est moins connu. BARLOW et HOLLYWELL (16) ont étudié les dérivés di et trisubstitués de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par PH_3 et ont situé les fréquences des "rocking" parallèles et perpendiculaires vers 720 cm^{-1} . Effectivement, nous observons, tant en I.R. qu'en Raman une bande faible à 745 cm^{-1} (Cr) et 660 cm^{-1} (W), dépolarisée, mais nous n'avons pas pu détecter de bande équivalente dans les complexes $\text{Mo}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$. Faute de données supplémentaires, nous pensons pouvoir néanmoins affecter les fréquences 745 cm^{-1} et 660 cm^{-1} au "rocking" PH_3 respectivement du chrome et du tungstène.

II.3.4. - Domaine des déformations (M-C-O), des extensions (M-C) et (M-P) ($700-200 \text{ cm}^{-1}$)

$$\Gamma_{\text{M-C}} = 2A_1 + B_1 + E$$

$$\Gamma_{\text{M-C-O}} = A_1 + B_1 + B_2 + 3E$$

$$\Gamma_{\text{M-P}} = A_1$$

Bien que les liaisons M-C obéissent aux mêmes lois de symétrie que les liaisons C-O, le problème des attributions dans cette zone est rendu très difficile par les importants couplages existant entre les mouvements d'extension et de déformation. On peut cependant s'attendre à ce que les fréquences les plus élevées soient dues essentiellement aux mouvements (M-CO), les plus basses étant plutôt des extensions (M-C).

L'existence de courbes de filiations de fréquences entre les modes d'extension M-C d'une part et de déformation MCO d'autre part, en corrélation dans les différents complexes $\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$, a été mise en évidence lorsque n varie (17).

Il en résultait un procédé d'attribution qui a été très récemment repris et développé (18). La connaissance des fréquences des hexacarbonyle pourra dès lors servir de point de départ à l'attribution des fréquences de nos dérivés : pratiquement, le voisinage d'une fréquence de $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$, non attribuée, avec une fréquence connue de l'hexacarbonyle correspondant révélera leur corrélation.

Les tableaux XIV et XV donnent les corrélations $0h\text{-C}4v$. Nous étudierons successivement les diverses filiations issues des fréquences des hexacarbonyle (1) ; nous les désignerons par leur type de symétrie et rappellerons par les symboles : Cr = $x \text{ cm}^{-1}$, Mo = $y \text{ cm}^{-1}$, W = $z \text{ cm}^{-1}$, les fréquences correspondantes.

II.3.4-1 - Filiation $F_{1u}(M-C-O)$ ($Cr = 665\text{ cm}^{-1}$,
 $Mo = 593\text{ cm}^{-1}$, $W = 583\text{ cm}^{-1}$)

Inactive en Raman, la vibration de l'hexacarbonyle donne naissance à deux vibrations de déformation, de symétrie A_1 et E, actives en I.R. et Raman.

On peut néanmoins s'attendre à ce que ces deux bandes soient très faibles en diffusion : il paraît naturel d'admettre que ces vibrations issues de modes inactifs dans le complexe de symétrie Oh, n'acquièrent pas une forte activité lorsque la symétrie est abaissée.

Les spectres I.R. présentent deux absorptions intenses ($Cr = 671$ et 660 cm^{-1} , $Mo = 607$ et 591 cm^{-1} , $W = 598$ et 584 cm^{-1}), la bande de plus basse fréquence étant sensiblement plus large et plus intense : nous attribuons celle-ci à la vibration de type E, la bande de plus haute fréquence étant donc probablement due à la déformation A_1 .

Les bandes de diffusion qui leur correspondent sont effectivement très faibles, ce qui rend difficile toute mesure de dépolarisation. Il convient cependant de remarquer que le spectre Raman de $Cr(CO)_5 - CN - CH_3$ (chapitre III) confirme l'attribution choisie en mettant en évidence une forte polarisation de la bande de plus haute fréquence, dans la zone de filiation F_{1u} .

II.3.4.-2 - Filiations $F_{2g}(M-C-O)$ ($Cr = 533\text{ cm}^{-1}$,
 $Mo = 476\text{ cm}^{-1}$, $W = 485\text{ cm}^{-1}$) et $F_{2u}(M-C-O)$
($Cr = 510\text{ cm}^{-1}$, $Mo = 508\text{ cm}^{-1}$, $W = 524\text{ cm}^{-1}$)

Ces deux modes sont inactifs dans les hexacarbonyles. Leurs fréquences ont été calculées par JONES (1) sensiblement dans le même domaine pour les molécules $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$. L'inactivité de ces modes dans les complexes de symétrie Oh doit entraîner une faible activité des modes B_1 et B_2 qui, dans nos dérivés, s'en déduisent par corrélation.

De fait, il est possible de mettre en évidence certaines bandes de diffusion pour $Cr(CO)_5 PH_3$ et $W(CO)_5 PH_3$, mais cela reste impossible pour $Mo(CO)_5 PH_3$.

De plus, les spectres des dérivés en Cr, Mo et W sont assez différents dans cette zone ; aussi les étudierons-nous séparément.

La molécule $Cr(CO)_5 PH_3$ montre en solution deux bandes dépolaris-

sées. A la première correspond une bande d'absorption à 540 cm^{-1} bien visible à l'état solide. Nous l'attribuons à l'un des deux modes E attendus. La fréquence 535 cm^{-1} , inactive en I.R., est par suite affectée à l'un des deux modes B_1 ou B_2 .

La bande observée en absorption à 503 cm^{-1} n'a pas d'homologue en Raman, nous pensons qu'il s'agit du second mode E attendu ; effacée à l'état solide par le pied de la bande de vibration $\nu(\text{MC})$, elle devient nette en solution dans CCl_4 .

L'examen I.R. de $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ montre une faible absorption à 542 cm^{-1} à laquelle correspondent, comme précédemment, deux raies Raman à 541 cm^{-1} et 535 cm^{-1} à l'état solide. La première de ces deux bandes peut, comme dans le cas du chrome, être affectée à la vibration $\text{E}(\text{MCO})$, la seconde à l'un des modes B_1 ou B_2 .

La bande très peu intense observée en Raman à 486 cm^{-1} à l'état solide n'ayant pas d'homologue en I.R., est attribuée à l'une des deux vibrations B_1 ou B_2 , tandis que l'absorption I.R. à 517 cm^{-1} est attribuée à une bande $\text{E}(\text{MCO})$.

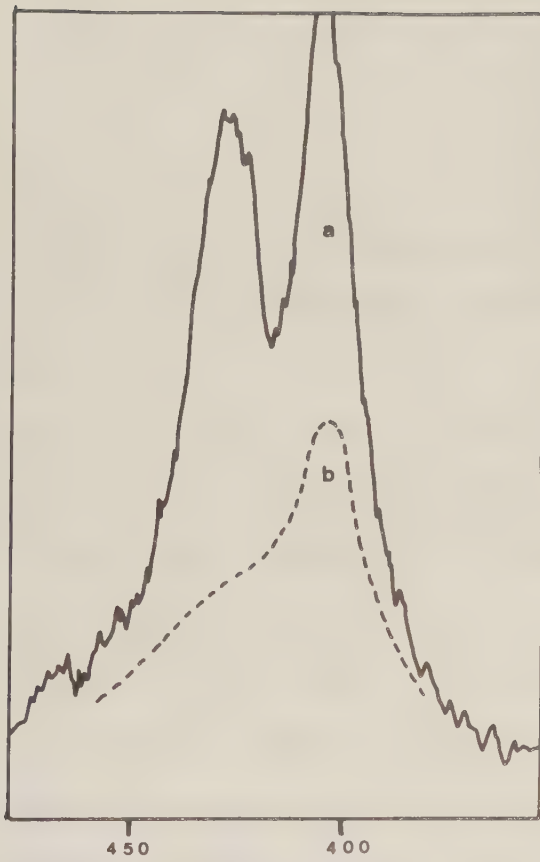
Dans le cas de $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, on observe deux bandes I.R. à 529 et 519 cm^{-1} . D'autre part, il n'apparaît dans cette zone aucune bande de diffusion Raman. Un mode de raisonnement analogue à celui utilisé dans le cas du tungstène permet d'attribuer deux bandes à des $\text{E}(\text{M-C-O})$.

II.3.4.-3 - Filiation A_{1g} (MC) ($\text{Cr} = 381\text{ cm}^{-1}$, $\text{Mo} = 402\text{ cm}^{-1}$,
 $\text{W} = 427\text{ cm}^{-1}$) et E_g (MC) ($\text{Cr} = 394\text{ cm}^{-1}$,
 $\text{Mo} = 392\text{ cm}^{-1}$, $\text{W} = 412\text{ cm}^{-1}$)

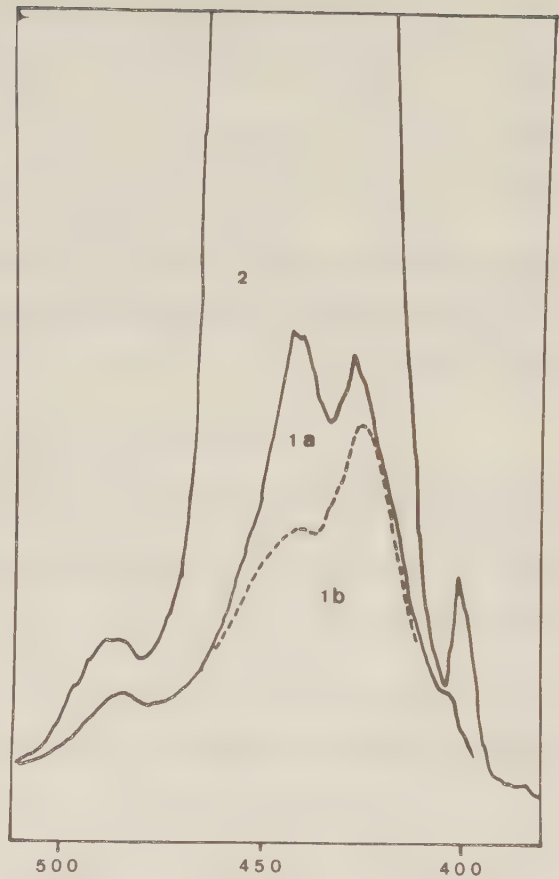
Les modes A_{1g} et E_g des hexacarbonyles sont à l'origine des vibrations A_1 et B_1 attribuables essentiellement aux quatre groupements MCO coplanaires.

Dans les complexes de symétrie O_h , on note une grande sensibilité des fréquences correspondantes à la masse du métal. Ainsi, la vibration A_{1g} se déplace de 381 cm^{-1} (Cr) à 427 cm^{-1} (W) en passant par 402 cm^{-1} (Mo). On peut s'attendre à ce que les dérivés monosubstitués présentent des caractéristiques similaires.

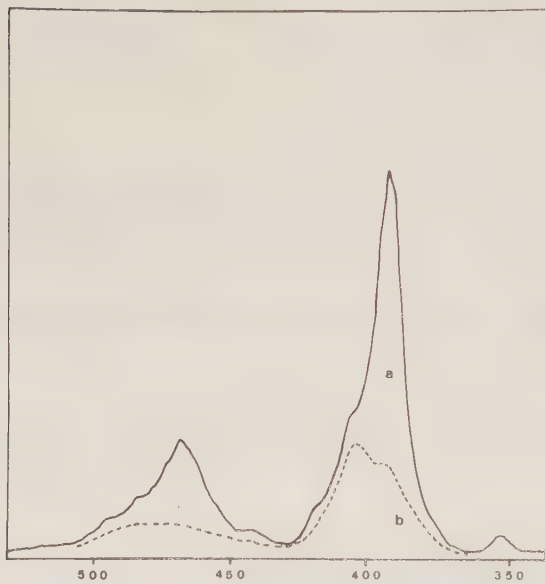
L'expérience confirme cette hypothèse : l'identification de la bande la plus intense en Raman est immédiate car elle est entièrement polarisée.



$\text{Mo(CO)}_5\text{PH}_3$



$\text{W(CO)}_5\text{PH}_3$



$\text{Cr(CO)}_5\text{PH}_3$

Figure 8

Spectres Raman des trois composés
 $\text{M(CO)}_5\text{PH}_3$, dans la zone des extensions MC

Nous attribuons donc à la vibration A_1 (MC) les bandes situées à 393 cm^{-1} (Cr), 426 cm^{-1} (Mo) et 443 cm^{-1} (W). (voir fig. 8). Les raies de diffusion particulièrement intenses, partiellement polarisées, situées à 403 cm^{-1} (Mo) et à 429 cm^{-1} (W) sont attribuées à la vibration B_1 (MC) qu'on retrouve dans le cas de $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ sous la forme d'un épaulement situé à 417 cm^{-1} .

II.3.4-4 - Filiation F_{1u} (MC) (Cr = 444 cm^{-1} , Mo = 367 cm^{-1} , W = 374 cm^{-1})

Pour les complexes $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, en filiation avec ces fréquences F_{1u} , deux vibrations sont attendues, actives en I.R. et en Raman.

Nous attribuons l'absorption intense (Cr = 457 cm^{-1} , Mo = 376 cm^{-1} , W = 382 cm^{-1}) au mouvement (MC) doublement dégénéré.

Dans le domaine attendu, le complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ présente à 467 cm^{-1} une bande de diffusion, d'intensité moyenne, polarisée (fig. 8) ; elle peut, sans ambiguïté, être affectée au mouvement de type A_1 .

Dans le cas de $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ et de $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, ce sont les bandes de diffusion situées à 403 cm^{-1} et 429 cm^{-1} , déjà affectées au mouvement B_1 équatorial, qui sont attribuées à la vibration M-C. La dégénérescence accidentelle de ces deux modes permet d'expliquer la polarisation partielle des deux bandes intenses précédemment citées.

On peut remarquer ici que la notion de corrélation ne saurait permettre de proposer une attribution précise des deux fréquences A_1 (M-C) respectivement aux quatre groupes M-C équatoriaux et au groupe M-C axial ; cette indétermination sera levée lors du raffinement.

II.3.4.-5 - Filiations F_{1g} (MCO) (Cr = 366 cm^{-1} , Mo = 334 cm^{-1} , W = 363 cm^{-1})

En corrélation avec le mode F_{1g} du carbonyle, sont attendus les modes A_2 et E de nos dérivés. Si la symétrie C_{4v} de ceux-ci est respectée, le mode A_2 est inactif, et seule la bande de type E doit apparaître. Théoriquement active en I.R. et Raman on s'attend néanmoins à ne l'observer qu'en diffusion puisque le mode F_{1g} à l'origine de la corrélation est inactif en I.R. Finalement, même en diffusion, aucune bande n'est observée dans cette zone.

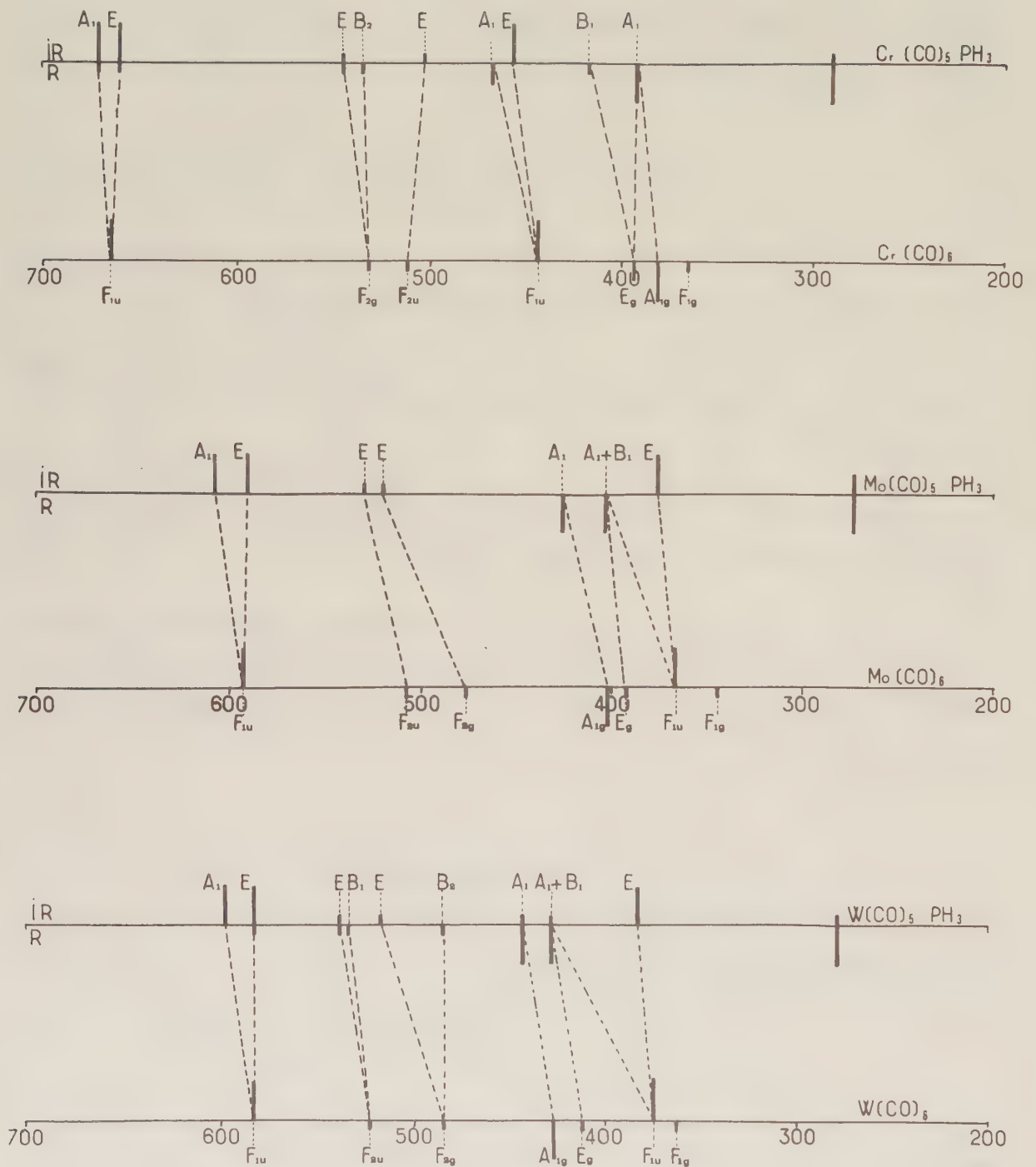


Figure 9

Filiation des fréquences dans la zone $700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$, pour les dérivés (a) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, (c) $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$

II.3.4-6 - Extension M-P

A la suite des multiples travaux effectués sur les complexes des métaux carbonyle avec des ligands phosphorés (2, 11, 19, 20), le domaine des vibrations d'extension M-P semble maintenant déterminé avec certitude. En ce qui concerne nos dérivés, la polarisation des bandes Raman à 291 cm^{-1} (Cr), 273 cm^{-1} (Mo), 278 cm^{-1} (W), autorise leur attribution non équivoque au mouvement d'extension (M-P) entièrement symétrique ; les bandes I.R. correspondantes sont de faible intensité.

Les relations de fréquence entre $\text{M}(\text{CO})_6$ et $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ ainsi que les attributions retenues dans la zone $700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ sont résumées dans la figure 9.

II.3.5 - Domaine des fréquences inférieures à 200 cm^{-1}

Dans ce domaine, les vibrations doivent être naturellement influencées par les fréquences situées vers $300\text{ - }400\text{ cm}^{-1}$, et dans l'état solide - qui permet d'obtenir les meilleurs spectres - par les vibrations du réseau cristallin. Toutes les tentatives d'attribution sont donc naturellement hasardeuses, surtout en l'absence de dérivés isotopiques. Dans cette zone, sont attendues les déformations des angles CMC et CMP ; elles sont au nombre de six, A_1 , B_1 , B_2 , $3E$.

Les spectres de diffusion des complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ et $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ solides montrent chacun quatre bandes, aux environs de 120 , 100 , 60 et 25 cm^{-1} . Le spectre Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ confirme l'existence des trois bandes à 120 , 100 et 60 cm^{-1} ; par contre la fréquence 25 cm^{-1} n'a pas été observée.

Ces bandes sont très probablement multiples. De plus, les mesures de polarisation effectuées sur les solutions n'ont donné aucun résultat.

Cependant, il est raisonnable de supposer que les fréquences des mouvements faisant intervenir l'atome de phosphore sont abaissées par rapport à celles des déformations $\delta(\text{CMC})$ pures. Le seul mode répondant à ce critère est le mouvement de balancement $\delta(\text{CMP})$ de symétrie E du groupement PH_3 autour de l'atome métallique. Nous avons donc attribué à ce mouvement $\delta(\text{CMP})$ E la fréquence observée aux alentours de 60 cm^{-1} , tant en diffusion qu'en absorption.

La raie Raman très intense située vers 110 cm^{-1} , à laquelle correspond la bande I.R. la plus forte est associée aux trois mouvements $A_1 + 2E$, tandis que la troisième bande située vers 120 cm^{-1} , plus faible en I.R. pourrait être attribuée aux modes B_2 et B_1 .



Figure 10

Coordonnées internes des molécules $M(CO)_5PH_3$

$S_1 = a_1$	$S_{22} = \beta_2$
$S_2 = a_2$	$S_{23} = \beta_3$
$S_3 = a_3$	$S_{24} = \beta_4$
$S_4 = a_4$	$S_{25} = \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 - \delta_1 + \delta_2 - \delta_3 + \delta_4$
$S_5 = b_1$	$S_{26} = \alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{34} - \alpha_{41}$
$S_6 = b_2$	$S_{27} = \alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{34} + \alpha_{41}$
$S_7 = b_3$	$S_{28} = \alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{34} - \alpha_{41}$
$S_8 = b_4$	$S_{29} = \delta_1 - \delta_3$
$S_9 = a_5$	$S_{30} = \delta_2 - \delta_4$
$S_{10} = b_5$	$S_{31} = \xi_1 - \xi_3$
$S_{11} = c$	$S_{32} = \xi_2 - \xi_4$
$S_{12} = \gamma_1$	$S_{33} = \beta_5$
$S_{13} = \gamma_2$	$S_{34} = \gamma_5$
$S_{14} = \gamma_3$	$S_{35} = 2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3$
$S_{15} = \gamma_4$	$S_{36} = \psi_2 - \psi_3$
$S_{16} = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 - \delta_1 - \delta_2 - \delta_3 - \delta_4$	$S_{37} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$
$S_{17} = d_1$	$S_{38} = \phi_2 - \phi_3$
$S_{18} = d_2$	$S_{39} = \alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{34} + \alpha_{41}$
$S_{19} = d_3$	$S_{40} = \xi_1 + \xi_2 + \xi_3 + \xi_4 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4$
$S_{20} = A(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) - B(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$	$S_{41} = \xi_1 - \xi_2 + \xi_3 - \xi_4 + \delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4$
$S_{21} = \beta_1$	$S_{42} = A(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) + B(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$

$A = -3 \sin 2 \phi$
$B = 2 \sin \psi$

TABLEAU XVI

Coordonnées internes de symétrie des molécules $M(CO)_5PH_3$

II.4 - ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES

II.4.1 - Coordonnées utilisées

Nous travaillons dans l'hypothèse d'un champ de force de valence quadratique : les coordonnées internes, constituées par les extensions de liaisons et les déformations d'angles, sont définies dans la figure 10.

Malgré l'intérêt présenté par l'utilisation des coordonnées de symétrie, en particulier dans la réduction des temps de calcul, nous utiliserons, chaque fois que cela sera possible les coordonnées internes ; elles présentent l'avantage de conduire directement aux constantes de forces réelles de liaisons et des angles, qui peuvent ainsi éventuellement être transférées d'un dérivé à l'autre de symétrie différente.

Nous utiliserons des coordonnées de symétrie locale, ou de groupe, chaque fois qu'un problème de surabondance se posera. Le système de coordonnées choisi est donné dans le tableau XVI.

II.4.2 - Choix des paramètres géométriques

La structure cristallographique des dérivés du type $M(CO)_5 PH_3$ n'est pas connue. A défaut de données structurales précises, nous avons été amenés à faire un certain nombre d'hypothèses quant aux longueurs des liaisons et aux valeurs des angles de ces composés. Pour cela, nous avons utilisé les résultats des déterminations de structures géométriques effectués pour les molécules suivantes :

$M(CO)_6$, $M = Cr, Mo, W$ (21), $M(CO)_5 P\Phi_3$ (22)

$Mo(CO)_5 PF_3$ (20), $Cr(CO)_3 (PH_3)_3$ et $Cr(CO)_2 (PH_3)_4$ (24)

Groupement $M(CO)_5$

La proximité des fréquences $\nu(C-O)$ des dérivés $M(CO)_5 PH_3$ et $M(CO)_5 - P\Phi_3$ suggère l'idée que l'état structural des motifs $M(CO)_5$ doit y être très voisin. En conséquence, nous avons affecté à la molécule $Cr(CO)_5 PH_3$ les longueurs de liaisons $Cr-C$, $Cr-P$ et $C-O$ déterminées pour $Cr(CO)_5 P\Phi_3$.

A défaut d'informations sur $W(CO)_5 P\Phi_3$ et sur $Mo(CO)_5 P\Phi_3$, nous avons estimé que les variations des longueurs de liaison MC et CO au passage de $M(CO)_6$ à $M(CO)_5 PH_3$ étaient les mêmes, quel que soit le métal choisi.

Le choix des valeurs des angles M-C-O, C-M-C, C-M-P (Tableau XVII) a été fixé en supposant que la phosphine n'introduisait aucune perturbation par rapport au cas des carbonyle non substitués.

Groupelement PH_3

En première approximation, nous pouvons supposer que la longueur des liaisons P-H varie peu lors de la complexation de PH_3 . Nous avons ici aussi admis que la variation entre la valeur de HPH dans PH_3 libre d'une part et dans PH_3 complexé d'autre part, était la même que celle observée entre PF_3 libre et PF_3 complexé dans la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_5 \text{PF}_3$ (23).

Liaison M-P

GRIM et coll. (25) ont récemment montré que la longueur de liaison $\text{Cr}(\text{PH}_3)$ était très probablement de 2.350 Å. C'est cette valeur que nous avons retenue (Tableau XVII) pour le dérivé en chrome mais également pour les complexes du molybdène et du tungstène.

Paramètres	$\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$	$\text{Mo}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$	$\text{W}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$
M - P	2.350 Å	2.350 Å	2.350 Å
M - C _{ax}	1.844 Å	2.004 Å	1.984 Å
M - C _{éq}	1.880 Å	2.040 Å	2.020 Å
C - O _{ax}	1.154 Å	1.144 Å	1.124 Å
C - O _{éq}	1.147 Å	1.137 Å	1.117 Å
M - C - O	180°	180°	180°
C - M - C	90°	90°	90°
C - M - C	90°	90°	90°
C - M - P	90°	90°	90°
P - H	1.42 Å	1.42 Å	1.42 Å
H - P - H	95°	95°	95°

TABLEAU XVII

Paramètres géométriques utilisés

Position du groupement PH_3

Nous avons admis, compte-tenu des résultats obtenus par BRIDGES et coll. pour les complexes $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PF}_3$ (23), la libre rotation de PH_3 autour de la liaison M-P. Dans ce cas, WILSON a montré (26) qu'il était possible d'effectuer un calcul en coordonnées normales en fixant la position du ligand dans une orientation arbitraire et en supprimant la coordonnée de torsion concernée. La position de PH_3 choisie est montrée dans la figure 10, la coordonnée $\tau(\text{PH}_3)$ étant, pour sa part, absente du tableau XVI.

II.4.3 - Champ de forces obtenu

II.4.3.-1 - Généralités

L'étude vibrationnelle dont les résultats sont exposés dans les tableaux XVIII, XIX et XX a été effectuée en maintenant un certain nombre de constantes d'interaction aux valeurs déterminées par JONES (1) dans les hexacarbonyles. Les seules constantes d'interaction qui ont été ajustées au cours du processus sont $F^C_{\text{CO éq-CO ax}}$, $F^C_{\text{CO éq-CO éq}}$, $F^t_{\text{CO éq-CO éq}}$, $F^C_{\text{MC éq-MC ax}}$, $F^C_{\text{MC éq-MC éq}}$, $F^t_{\text{MC éq-MC éq}}$, $F_{\text{PH PH}}$. En fait, les données spectroscopiques étant trop peu nombreuses, il n'est possible de déterminer que deux types d'interaction, aussi bien dans le cas des elongations CO que dans celui des M-C. Nous nous sommes donc imposé la contrainte supplémentaire suivante :

Maintenir les rapports $K_1 = F^C_{\text{CO éq-CO éq}} / F^t_{\text{CO éq-CO éq}}$

et $K_2 = F^C_{\text{MC éq-MC éq}} / F^t_{\text{MC éq-MC éq}}$ à une valeur identique à celle qui était observée dans les hexacarbonyles correspondants.

Une telle hypothèse paraît justifiée par le fait que les effets du ligand L doivent se faire sentir de façon homogène dans le plan équatorial, perturbant donc très peu le rapport K existant avant la substitution de L à CO.

Notre hypothèse se compare favorablement à d'autres, en particulier celles consistant à admettre l'égalité $F^C_{\text{CO éq-CO éq}} = F^C_{\text{CO éq-CO ax}}$ et/ou la proportionnalité $2F^C_{\text{CO éq-CO éq}} = F^t_{\text{CO éq-CO éq}}$. Elle n'introduit en effet, a priori, qu'un minimum d'information supplémentaire qui traduit seulement la symétrie du problème.

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.	
2366	2367	E	100 PH	
2346	2347	A ₁	100 PH	
2074	2073	A ₁	69 CO eq	23 CO ax
1989	1992	B ₁	100 CO eq	
1959	1958	E	104 CO eq	
1959	1958	A ₁	26 CO eq	78 CO ax
1073	1071	E	63 HPH	44 r(PH ₃)
1013	1017	A ₁	99 HPH	
742	741	E	37 HPH	54 r(PH ₃)
671	671	A ₁	75 MCO γ	10 PMC
660	664	E	77 MCO β	11 CMC α
-	659	B ₁	74 MCO γ	19 PMC
535	625	B ₂	86 MCO β	22 CMC α
545	559	E	94 MCO α	
-	556	A ₂	110 MCO β -	10 MCO ; MCO
503	499	E	62 MCO ax	25 MC eq 11 MCO γ
467	467	A ₁	73 MC ax	13 MP
457	455	E	87 MC eq	20 MCO ax - 17 MC ; MC
404	403	B ₁	78 MC eq	17 MC ; MC
393	395	A ₁	80 MV eq	15 MC ; MC
291	291	A ₁	81 MP	17 MC ax
133	133	B ₁	81 PMC	
133	133	B ₂	78 CMC α	
107	116	E	64 CMC α	21 CMC δ
107	107	A ₁	88 PMC	
107	96	E	81 CMC α	61 CMC δ
56	56	E	92 CMP	

TABLEAU XVIII

Fréquences calculées et distribution d'énergie potentielle
(D.E.P.) du composé Cr(CO)₅ PH₃

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.		
2360	2360	E	100 PH		
2350	2350	A ₁	100 PH		
2081	2081	A ₁	69 CO eq	23 CO ax	
1994	1996	B ₁	100 CO eq		
1959	1959	A ₁	26 CO eq	77 CO ax	
1959	1958	E	104 CO eq		
1065	1063	E	62 HPH	38 r(PH ₃)	
997	1004	A ₁	99 HPH		
-	678	E	38 HPH	62 r(PH ₃)	
	613	B ₁	80 MCO γ	15 PMC	
607	607	A ₁	85 MCO γ		
591	593	E	85 MCO β		
-	574	B ₂	89 MCO β	17 CMC α	
529	551	E	79 MCO γ	16 MCO ax	
-	524	A ₂	108 MCO β		
519	517	E	23 MCO γ	75 MCO ax	
426	426	A ₁	19 MC eq	58 MC ax	
403	403	A ₁	51 MC eq	29 MC ax	17 MC ; MC
403	403	B ₁	75 MC eq		20 MC ; MC
376	376	E	141 MC eq		- 44 MC ; MC
273	273	A ₁	89 MP		
116	116	B ₁	86 PMC	14 MCO γ	
116	116	B ₂	83 CMC α	19 MCO β	
97	192	E	51 CMC α	37 CMC δ	
97	97	A ₁	91 PMC		
97	93	E	28 CMC α	41 CMC δ	21 CMP
69	68	E	11 CMC α	11 CMC δ	76 CMP

TABLEAU XIX

Fréquences calculées et distribution d'énergie potentielle
(D.E.P.) du composé Mo(CO)₅ PH₃

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.		
2369	2371	E	100 PH		
2353	2350	A ₁	100 PH		
2080	2080	A ₁	68 CO eq	24 CO ax	
1986	1986	B ₁	100 CO eq		
1956	1954	E	104 CO eq		
1956	1954	A ₁	27 CO eq	77 CO ax	
1075	1075	E	73 HPH	27 r(PH ₃)	
1013	1013	A ₁	99 HPH		
659	659	E	27 HPH	72 r(PH ₃)	
535	602	B ₁	78 MCO γ	12 PMC	
598	598	A ₁	83 MCO γ		
584	588	E	81 MCO β	10 CMC α	
517	550	E	60 MCO ax	29 MCO γ	
485	545	B ₂	94 MCO β	16 CMC α	
517	516	E	76 MCO α	30 MCO	
	502	A ₂	111 MCO β		- 11 MCO ; MCO
443	443	A ₁	53 MC eq	21 MC ax	16 MC ; MC
429	429	A ₁	19 MC eq	72 MC ax	
429	429	B ₁	78 MC eq		17 MC ; MC
382	382	E	134 MC eq		- 0,36 MC; MC
278	278	A ₁	96 MP		
107	107	B ₂	84 CMC α	18 MCO β	
107	106	B ₁	88 PMC	11 MCO γ	
101	105	E	46 CMC α	41 CMC δ	
101	101	A ₁	90 PMC		
101	97	E	41 CMC α	42 CMC δ	
58	58	E	93 CMP		

TABLEAU XX

Fréquences calculées et distribution d'énergie potentielle
(D.E.P.) du composé W(CO)₅ PH₃

TABLEAU XXI

Les constantes de forces

- des liaisons sont exprimées en $\text{mdyne} \cdot \text{\AA}^{-1}$
- des angles sont exprimées en $\text{mdyne} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rd}^{-2}$
- liaison-angle sont exprimées en $\text{mdyne} \cdot \text{rd}^{-1}$

C ^{te} de Force	Cr(CO) ₅ PH ₃	Mo(CO) ₅ PH ₃	W(CO) ₅ PH ₃
F _{MC éq}	2,23	2,13	2,52
F _{CO éq}	16,02	16,15	16,05
F _{MC ax}	2,25	2,17	2,67
F _{CO ax}	15,99	16,13	16,02
F _{MP}	1,35	1,24	1,36
F _{MCO γ}	0,90	0,87	0,81
F _{PMC} ^{AT}	0,38	0,39	0,48
F _{PH}	3,20	3,19	3,21
F _{HPH} ^{AT}	0,41	0,40	0,41
F _{MCO β}	0,95	0,85	0,78
F _{PMC} ^{B1}	1,20	0,97	0,78
F _{CMC α} ^{B2}	0,62	0,50	0,41
F _{CMC α} ^E	0,52	0,47	0,56
F _{CMC δ} ^E	0,38	0,37	0,42
F _{CMP} ^E	0,12	0,20	0,14
F _{MCO ax}	0,59	0,72	0,74
F _{HPH} ^E	0,52	0,49	0,54
F _{r(PH₃)}	0,91	0,80	0,71
F _{CO éq-CO ax} ^C	0,30	0,30	0,30
F _{CO éq-CO éq} ^t	0,22	0,13	0,18
F _{MC éq-MC ax} ^C	0,0	0,08	0,06
F _{MC éq-MC éq} ^t	0,45	0,66	0,67
F _{MC-CO}	0,69	9,74	0,84
F _{MC-CO} ^C	- 0,09	- 0,09	- 0,11
F _{MC-CO} ^t	- 0,10	- 0,15	- 0,09
F _{MCO-MCO}	0,09	0,06	0,08
F _{PH-PH}	- 0,01	0,0	- 0,01
F _{MC-MCO}	- 0,04	- 0,04	- 0,04
F _{r(PH₃)-HPH(E)}	- 0,05	0	0

L'étude vibrationnelle a permis d'obtenir des attributions précises des deux fréquences A_1 (M-C) respectivement aux quatre groupements M-C équatoriaux et au groupement M-C axial.

Dans le cas du chrome, les deux bandes à 467 et 393 cm^{-1} polarisées sont bien séparées et peuvent, par conséquent, être attribuées compte-tenu de leurs intensités respectivement au mode A_1 (M-C) "axial" et au mode A_1 (M-C) "équatorial". Dans le cas du tungstène, la bande située à 443 cm^{-1} dont l'intensité et la polarisation rappellent la bande à 393 du complexe en chrome, est attribuée au mode M-C équatorial et par conséquent le mode axial ne peut être situé qu'à 429 cm^{-1} bande légèrement polarisée, également attribuée à B_1 (M-C). Les raffinements effectués dans les hypothèses ci-dessus, dans le cas du chrome et dans celui du tungstène, sont parfaitement cohérents entre eux et compatibles avec l'effet attendu d'un ligand basique, sur les liaisons M-C cis ou trans par rapport à lui.

Dans le cas du molybdène, on ne peut pas, expérimentalement, trancher entre les deux solutions : $A_{1\text{ ax}} = 426\text{ cm}^{-1}$, $A_{1\text{ éq}} = 403\text{ cm}^{-1}$ et $A_{1\text{ ax}} = 403\text{ cm}^{-1}$, $A_{1\text{ éq}} = 426\text{ cm}^{-1}$. Par contre, le raffinement effectué dans la seconde hypothèse conduit à une solution qui n'est pas homogène avec les deux autres cas connus (valeurs des constantes d'interaction M-C et D.E.P. anormales).

En conséquence, nous avons adopté pour le dérivé du molybdène : $A_{1\text{ ax}} = 426\text{ cm}^{-1}$ et $A_{1\text{ éq}} = 403\text{ cm}^{-1}$.

D'autre part l'analyse de la distribution d'énergie potentielle caractéristique de chacun des modes normaux permet d'aboutir, pour les trois composés, aux conclusions suivantes :

- Les vibrations CO et PH sont nettement séparées des autres vibrations de la molécule, leur description étant analogue dans les trois complexes.

- Il y a séparation convenable - sauf dans $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ - entre les vibreurs MC et MCO, malgré la proximité des fréquences observées.

- La vibration MP est d'autant plus "pure" (d'autant moins mélangée à la vibration MC ax) que l'atome métallique central est plus lourd.

- Enfin, la zone des $\delta(\text{CMC})$ située au-dessous de 150 cm^{-1} présente des vibrations très fortement couplées.

II.4.3-2 - Validité des constantes de forces

La discussion générale sur les valeurs des constantes de forces données dans le tableau XXI ne sera menée qu'au cours du chapitre IV, de manière à mener une étude commune aux deux séries de composés $M(CO)_5L$ ($L = PH_3$ et $L = CN-CH_3$).

Nous jugerons ici simplement de la valeur des résultats numériques obtenus, les critères retenus étant (1) la sûreté des attributions, (2) l'insensibilité des constantes de forces à la variation de certains paramètres géométriques, par ailleurs inconnus ou déterminés approximativement, (3) l'invariance des constantes de force lors de l'introduction de corrections d'anharmonicité.

Il n'existe en principe, pas d'ambiguïté dans l'attribution des fréquences aux modes (P-H), (C-O), (M-P) et (H-P-H) et le cas des modes M-C a été résolu plus haut. Par contre, les attributions sont douteuses dans le domaine des déformations (M-C-O) et surtout (C-M-C) et (C-M-P). La fréquence affectée au mouvement de balancement $\tau(PH_3)$ est également difficile à déterminer. La qualité insuffisante des données expérimentales dans ces domaines nous a donc seulement permis d'affecter des constantes de forces approximatives aux vibreurs correspondants.

Seules les constantes relatives aux vibreurs PH, MP, CO, MC et éventuellement HPH pourront avec certitude être discutées.

D'autre part, nous avons dans les premiers stades du calcul, supposé que les angles HPH avaient la valeur 95° . Or, des études cristallographiques récentes (24) ont montré que la valeur de cet angle se situe dans le composé $Cr(CO)_5PH_3$, entre 80° et 112° . Cette large incertitude est certes liée aux difficultés classiques de repérage de l'hydrogène en cristallographie, mais elle nous a imposé cependant d'examiner les conséquences qu'elle pouvait avoir sur nos résultats. De nouveaux calculs ont été faits, sur la base de ces deux cas extrêmes ; il a été ainsi possible de mettre en évidence le fait que les fréquences (CO), (MC) et même (MCO) sont insensibles aux variations de géométrie, contrairement aux fréquences (PH) et (HPH). A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que seules les constantes de force relatives aux élongations CO, MC et MP ont des valeurs intrinsèques. Par contre, toute discussion des constantes de forces relatives aux élongations PH ou aux déformations HPH ne pourra se faire qu'en référence à une géométrie donnée.

CHAPITRE III

=====

SPECTRE VIBRATIONNEL ET ANALYSE EN COORDONNEES

NORMALES DES DERIVES $M(CO)_5 CN-CH_3$ ($M = Cr, Mo, W$)

CHAPITRE III =====

SPECTRE VIBRATIONNEL ET ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES DES DERIVES $M(CO)_5CN-CH_3$ ($M = Cr, Mo, W$)

III. 1 - RELEVES SPECTROGRAPHIQUES

Les conditions d'enregistrement des spectres Raman et IR ont été les mêmes que pour les complexes $M(CO)_5PH_3$. Seul, le spectre Raman de la molécule $Mo(CO)_5CN-CH_3$ a été réalisé au moyen d'un spectrophotomètre CODERG T800 équipé d'un triple monochromateur.

Les fréquences IR et Raman sont relevées dans les Tableaux XXII, XXIII et XXIV correspondant respectivement aux dérivés monosubstitués du chrome, molybdène et tungstène.

Le spectre Raman du complexe $W(CO)_5CN-CH_3$ est donné dans l'intervalle $50-3000\text{ cm}^{-1}$ (fig. 11).

III. 2 - ATTRIBUTION DES FREQUENCES

III.2.1 - Généralités

Comme dans le cas des complexes $M(CO)_5PH_3$, c'est dans l'approximation des vibrations de groupe que s'effectue l'attribution des fréquences observées aux modes de vibration. Les molécules $M(CO)_5CN-CH_3$ possèdent 45 vibrations fondamentales - 44 en fait, puisque, de façon identique à $M(CO)_5PH_3$, nous ne tenons pas

I.R.	Raman	Attributions	
2944 ⁺ m	2950 ⁺ m	$\nu(\text{CH})$	E
2875 ⁺	2878 ⁺ f	$\nu(\text{CH})$	A ₁
2174 F	2179 F	$\nu(\text{CN})$	A ₁
2066 F	2067 F	$\nu(\text{CO})$	A ₁ éq
	1994 TF	$\nu(\text{CO})$	B ₁
1956 TF	1957 F	$\nu(\text{CO})$	E + A _{1ax}
1455 ^x f		$\delta(\text{HCH})$	E
1413 ^x F	1415 F	$\delta(\text{HCH})$	A ₁
	1031 f	$r(\text{CH}_3)$	E
965 f	965 f	$\nu(\text{N-C})$	A ₁
671 TF	672 f	$\delta(\text{MCO})$	A ₁
659 TF	658 f	$\delta(\text{MCO})$	E
540 ^x f	541 ^x f	$\delta(\text{MCO})$	E
481 ^x f	477 ^x tf	$\delta(\text{MCO})$	E
	453 F ₁ ,P	$\nu(\text{MC})$	A _{1ax}
446 m'		$\nu(\text{MC})$	E
	398 éq	$\nu(\text{MC})$	B ₁
	388 TF,P	$\nu(\text{MC})$	A ₁ éq
	360 f	$\delta(\text{CNC})$	E
292 tf	303 m	$\nu(\text{ML})^*$	A ₁
	127 ^x éq	$\delta(\text{CMC})$	B ₁ + B ₂
	108 ^x TF	{ $\delta(\text{CMC})$ $\delta(\text{CMP})$	E
			A ₁
	88 f	$\delta(\text{CMP})$	E

TABLEAU XXII

Fréquences et attributions de la molécule $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$

Les mesures sont effectuées en solution dans le cyclohexane, dans le chlorure de méthylène (+) ou à l'état solide (x).

* On désigne par ML la liaison métal-carbone joignant le groupement $\text{M}(\text{CO})_5$ au ligand.

I.R.	Raman	Attributions
	2950 ⁺ m	$\nu(\text{CH})$ E
2175 F	2180 F	$\nu(\text{CN})$ A ₁
2070 F	2070 F	$\nu(\text{CO})$ A ₁ éq
	1996 T.F.	$\nu(\text{CO})$ B ₁
1958 T.F.	1958 F	$\nu(\text{CO})$ E + A _{1ax}
1450 f		$\delta(\text{HCH})$ E
1413 ^x F		$\delta(\text{HCH})$ A ₁
1045 f	1045 f	$r(\text{CH}_3)$ E
	964 f	$\nu(\text{N-C})$ A ₁
603 F	604 ^x f	$\delta(\text{MCO})$ A ₁
598 F	584 ^x f	$\delta(\text{MCO})$ E
	518 ^x f	$\delta(\text{MCO})$ E
	480 ^x f	$\delta(\text{MCO})$ E
	414 TF ₁ ^P	$\nu(\text{MC})$ A ₁
	399 TF	$\nu(\text{MC})$ B ₁ + A ₁
373 F		$\nu(\text{MC})$ E
	348 f	$\delta(\text{CNC})$ E
280 tf	287 m	$\nu(\text{ML})^*$ A ₁
	113 ^x éq	$\delta(\text{CMC})$ B ₁ + B ₂
	100 ^x TF	$\begin{cases} \delta(\text{CMC}) & 2E \\ \delta(\text{CMP}) & A_1 \end{cases}$
	25 ^x m	?

TABLEAU XXIII

Fréquences et attributions de la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$

Les mesures sont effectuées en solution dans le cyclohexane, dans le chlorure de méthylène (+) ou à l'état solide (x).

* On désigne par ML la liaison métal-carbone joignant le groupement $\text{M}(\text{CO})_5$ au ligand.

I.R.	Raman	Attributions
2931 ⁺ m	2947 ⁺ m	$\nu(\text{CH})$ E
2872 ⁺ m	2874 ⁺ f	$\nu(\text{CH})$ A ₁
2174 TF	2178 F	$\nu(\text{CN})$ A ₁
2067 TF	2067 F	$\nu(\text{CO})$ A ₁ éq
	1988 F	$\nu(\text{CO})$ B ₁
1953 TF	1954 m	$\nu(\text{CO})$ E + A ₁ ax
1444 ^x		$\delta(\text{HCH})$ E
1413 ^x F	1414 ⁺ F	$\delta(\text{HCH})$ A ₁
	1057 tf	r(CH ₃) E
967 ^x tf	968 ⁺ f	$\nu(\text{NC})$ A ₁
593 TF	596 ^x tf	$\delta(\text{MCO})$ A ₁
578 TF	576 ^x tf	$\delta(\text{MCO})$ E
527 f	529 f'	$\delta(\text{MCO})$ E
	487 f	$\delta(\text{MCO})$ B ₂
458 f		$\delta(\text{MCO})$ E
	435 ⁺ F, P	$\nu(\text{MC})$ A ₁ éq
	422 ⁺ F	$\nu(\text{MC})$ B ₁ + A ₁ ax
378 TF		$\nu(\text{MC})$ E
	363 ^x f	$\delta(\text{CNC})$ E
270 f	283	$\nu(\text{ML})^*$ A ₁
	119 ^x	$\delta(\text{CMC})$ B ₁ + B ₂
	104 ^x TF	$\left\{ \begin{array}{l} \delta(\text{CMC}) \\ \delta(\text{CMP}) \end{array} \right.$ 2E A ₁

TABLEAU XXIV

Fréquences et attributions de la molécule $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$

Les mesures sont effectuées en solution dans le cyclohexane, dans le chlorure de méthylène (+) ou à l'état solide (x).

* On désigne par ML la liaison métal-carbone joignant le groupement $\text{M}(\text{CO})_5$ au ligand.

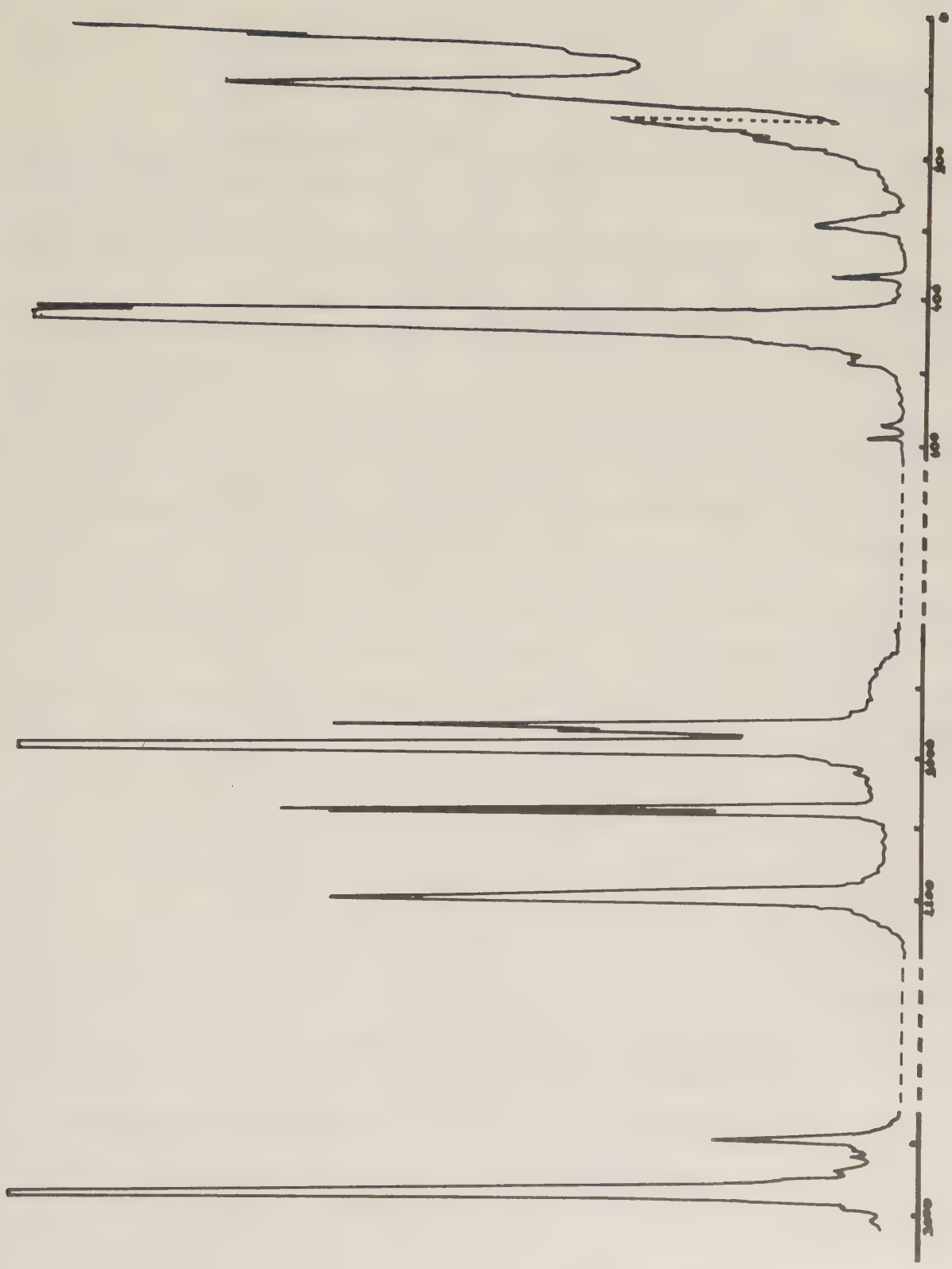


Figure 11 - Spectre Raman du complexe $\text{W(CO)}_5\text{CN-CH}_3$ à l'état de poudre

Modes	$\overset{A_1}{\text{C}_{3v} \text{ --- } \text{C}_{4v}}$	A_2	B_1	B_2	$\overset{E}{\text{C}_{3v} \text{ --- } \text{C}_{4v}}$
Extensions (CH)	1				1
Extension (CN)	1				
Extensions (CO)	2		1R		1
Déformations (CH ₃)	1				1
Balancement r(CH ₃)					1
Extension (NC)	1				
Déformations (MCO)	1	1In	1R	1R	3
Extensions (MC)	3		1R		1
Déformation (CNC)					1
Déformations (CMC)	1		1R	1R	3
Déformation (MCN)					1

TABLEAU XXV

- Nombre, espèces de symétrie et activités des différents modes fondamentaux de vibration des molécules $M(CO)_5CN-CH_3$

- L'absence de spécification particulière (R : actif en Raman seulement, In : totalement inactif), signifie que les modes sont actifs aussi bien en I.R. qu'en Raman

compte des mouvements de torsion $\tau(\text{CH}_3)$ de tout le groupement CN-CH_3 autour de la liaison M-C.

Pour CN-CH_3 nous avons $\Gamma = 4 A_1 + 5 E$

Pour C-M(CO)_5 nous avons $\Gamma = 7 A_1 + A_2 + 4 B_1 + 2 B_2 + 8 E$

Dans le tableau XXV sont résumés nombre, espèce de symétrie et activités des différents modes de vibration des complexes $\text{M(CO)}_5\text{CN-CH}_3$.

III.2.2 - Rappel sur l'isocyanure de méthyle

Nous rappellerons dans le tableau XXVI les résultats spectroscopiques IR et Raman obtenus par divers auteurs (29,30) et relatifs à l'étude du ligand libre CH_3NC .

Fréquences IR en cm^{-1}	Fréquences R en cm^{-1}	Attribution	
3014	3002	$\nu (\text{C-H})$	E
2967	2951	$\nu (\text{C-H})$	A_1
2166	2161	$\nu (\text{C N})$	A_1
1467	1456	$\delta (\text{H-C-H})$	E
1429	1414	$\delta (\text{H-C-H})$	A_1
1129	1041	$\tau (\text{CH}_3)$	E
945	928	$\nu (\text{N-C})$	A_1
263	290	$\delta (\text{N-C})$	A_1

TABEAU XXVI

Fréquences fondamentales et attributions
de la molécule d'isocyanure de méthyle



Figure 12

Spectre Raman dans le domaine des extensions CH :

Molécule $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$ en solution dans CH_2Cl_2

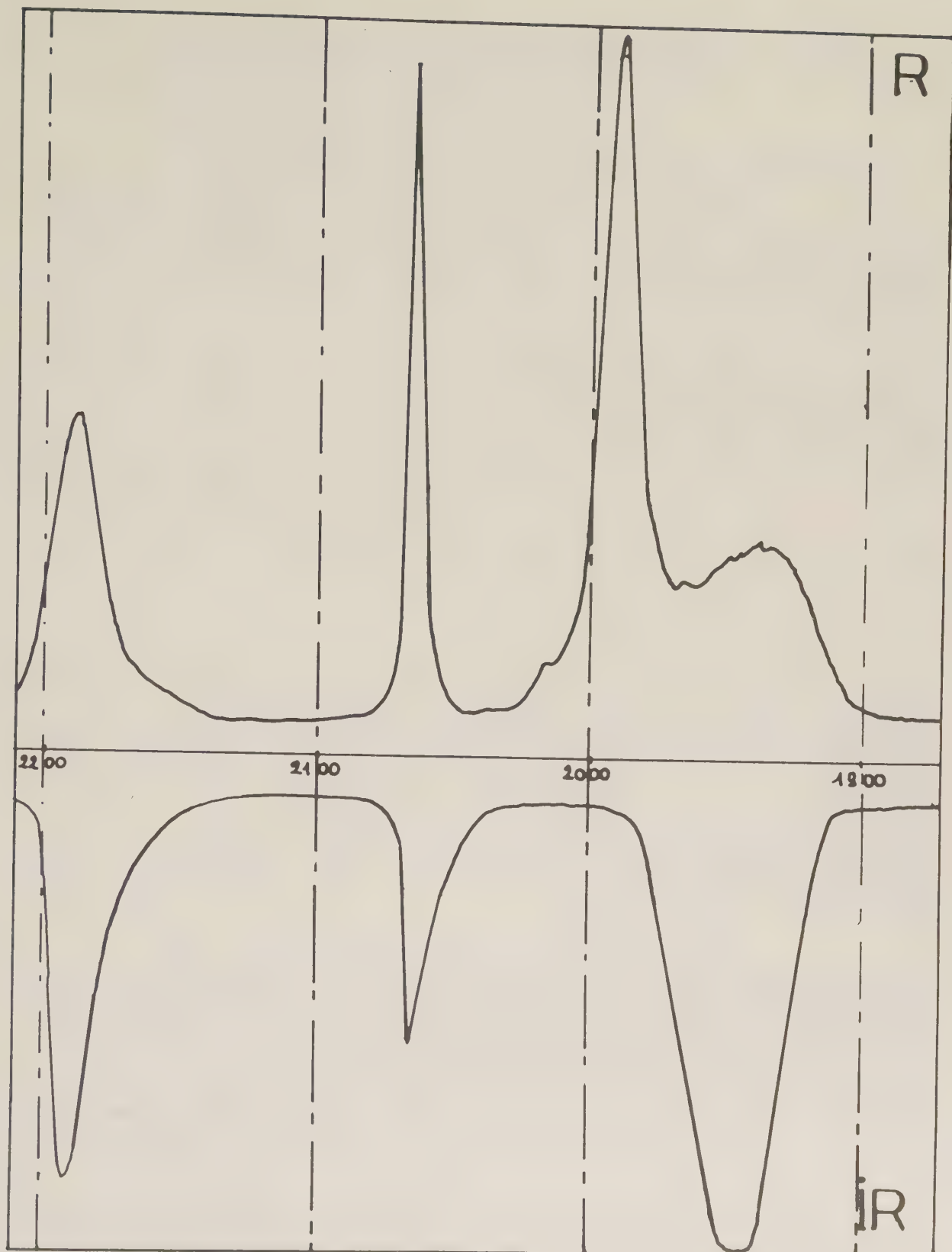


Figure 13

Spectres Raman et infrarouge du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$ dans la zone des extensions CO et CN (solvant CH_2Cl_2)

III.2.3 - Analyse des spectres des dérivés $M(CO)_5CN-CH_3$

III.2.3-1 - Domaine des vibrations d'extension

$$CH(2700-3000\text{ cm}^{-1}) \quad \Gamma_{CH} = A_1 + E$$

Deux bandes C-H sont attendues, aussi bien en I.R. qu'en Raman: les spectres Raman et I.R. des trois complexes montrent effectivement deux bandes dont l'attribution est immédiate - la bande de plus basse fréquence étant complètement polarisée (figure 12).

Nous attribuons donc à la vibration CH de type A_1 la fréquence de vibration située aux alentours de 2880 cm^{-1} dans les trois complexes, tandis que celle qui se trouve à 2950 cm^{-1} sera attribuée au mode CH de symétrie E.

III.2.3-2 - Domaine des vibrations d'extension CO et CN ($1900-2200\text{ cm}^{-1}$)

$$\Gamma_{CO} = 2A_1 + B_1 + E$$

$$\Gamma_{CN} = A_1$$

La position et les intensités des bandes d'extension CO sont tout à fait similaires aux bandes d'absorption correspondantes de $M(CO)_5PH_3$ (figure 13). Nous reprendrons donc les mêmes attributions, résumées dans les tableaux XXII, XXIII et XXIV. La bande d'extension $C\equiv N$, située à 2166 cm^{-1} dans le ligand libre, est observée ici à 2180 cm^{-1} environ dans les trois complexes. Il n'existe pas d'ambiguïté au sujet de l'attribution de cette bande, dont la position est peu touchée par la complexation et qui se trouve à une fréquence nettement plus élevée que les vibrations d'extension CO.

Il convient de remarquer que l'on enregistre à l'état solide un dédoublement de la fréquence Raman d'extension CN, les deux bandes observées étant séparées par 7 cm^{-1} environ. Ce dédoublement qui n'a pu être observé en solution est attribué à l'influence de la géométrie du site cristallin (31).

III.2.3-3 - Domaine des déformations (CH_3) et balancements $r(CH_3)$ ($1000\text{ à }1500\text{ cm}^{-1}$)

$$\Gamma_{A_1} + 2 E$$

Les déformations H-CH de type A_1 et E_1 ainsi que le balancement $r(CH_3)$ sont situés respectivement à 1429 , 1467 et 1129 cm^{-1} dans l'isocyanure de méthyle ; la fréquence HCH de symétrie A_1 est, d'autre part, très fine et très intense.

Nous observons en I.R. dans les trois complexes deux bandes, l'une fine et intense ($\text{Cr} = 1415 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Mo} = 1413 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W} = 1414 \text{ cm}^{-1}$), l'autre faible et plus large ($\text{Cr} = 1455 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Mo} = 1450 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W} = 1444 \text{ cm}^{-1}$).

Ces deux bandes sont respectivement attribuées aux déformations H.CH de type A_1 et E.

Le mouvement de "rocking" $r(\text{CH}_3)$ est, quant à lui, observé à fréquence moins élevée ($\text{Cr} = 1031 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Mo} = 1045 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W} = 1057 \text{ cm}^{-1}$).

III.2.3-4 - Extension NC

On observe tant en I.R. qu'en Raman une bande dont la position et l'intensité sont tout à fait comparables aux observations effectuées dans le ligand libre ($\text{Cr} = 965 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Mo} = 964 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W} = 968 \text{ cm}^{-1}$).

III.2.3-5 - Domaine des extensions MC, ML, des déformations MCO et CNC ($700\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$)

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{MC}} &= 2A_1 + B_1 + E & \Gamma_{\text{ML}} &= A_1 \\ \Gamma_{\text{MCO}} &= A_1 + B_1 + B_2 + 3E & \Gamma_{\text{CNC}} &= E \end{aligned}$$

On notera dans cette zone (Tableaux XXII, XXIII et XXIV), la très grande similitude - aussi bien du point de vue des intensités que des positions de bandes - existant entre $\text{M}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$ et $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$.

L'attribution de ces bandes d'absorption met en oeuvre une série de raisonnements analogues à ceux que nous avons été conduits à utiliser dans le cas de $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$.

Par exemple, les deux bandes d'absorption I.R. situées à 671 cm^{-1} et 659 cm^{-1} dans $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$ (en filiation avec la fréquence F_m de $\text{Cr}(\text{CO})_6$) sont respectivement attribuées, comme dans $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, aux déformations MCO de symétrie A_1 et E. Un argument supplémentaire est d'ailleurs à ajouter : il est possible d'observer en diffusion Raman une forte polarisation de la fréquence la plus élevée (fig. 14).

En conséquence, nous ne reprendrons pas les arguments déjà développés dans le chapitre ayant trait aux attributions de $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, nous contentant de résumer les résultats obtenus dans la fig. 15.

Seules, les bandes d'absorption notées (1) et (2) ne sont pas commu-

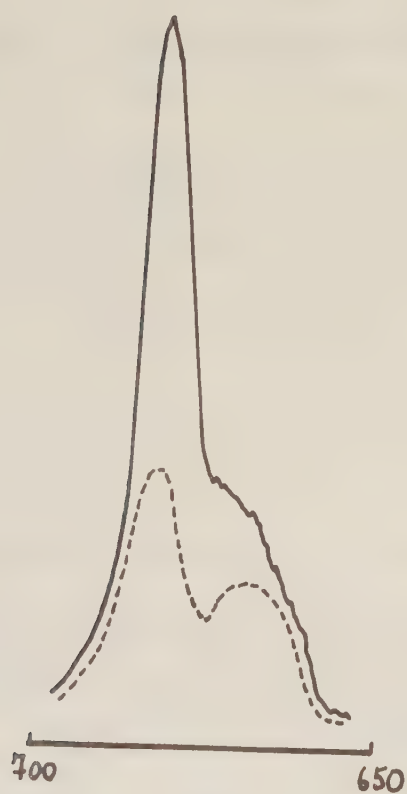


Figure 14

Spectre Raman du complexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$ dans la zone
des déformations $\delta(\text{MCO})$ (molécule en solution dans CH_2Cl_2)

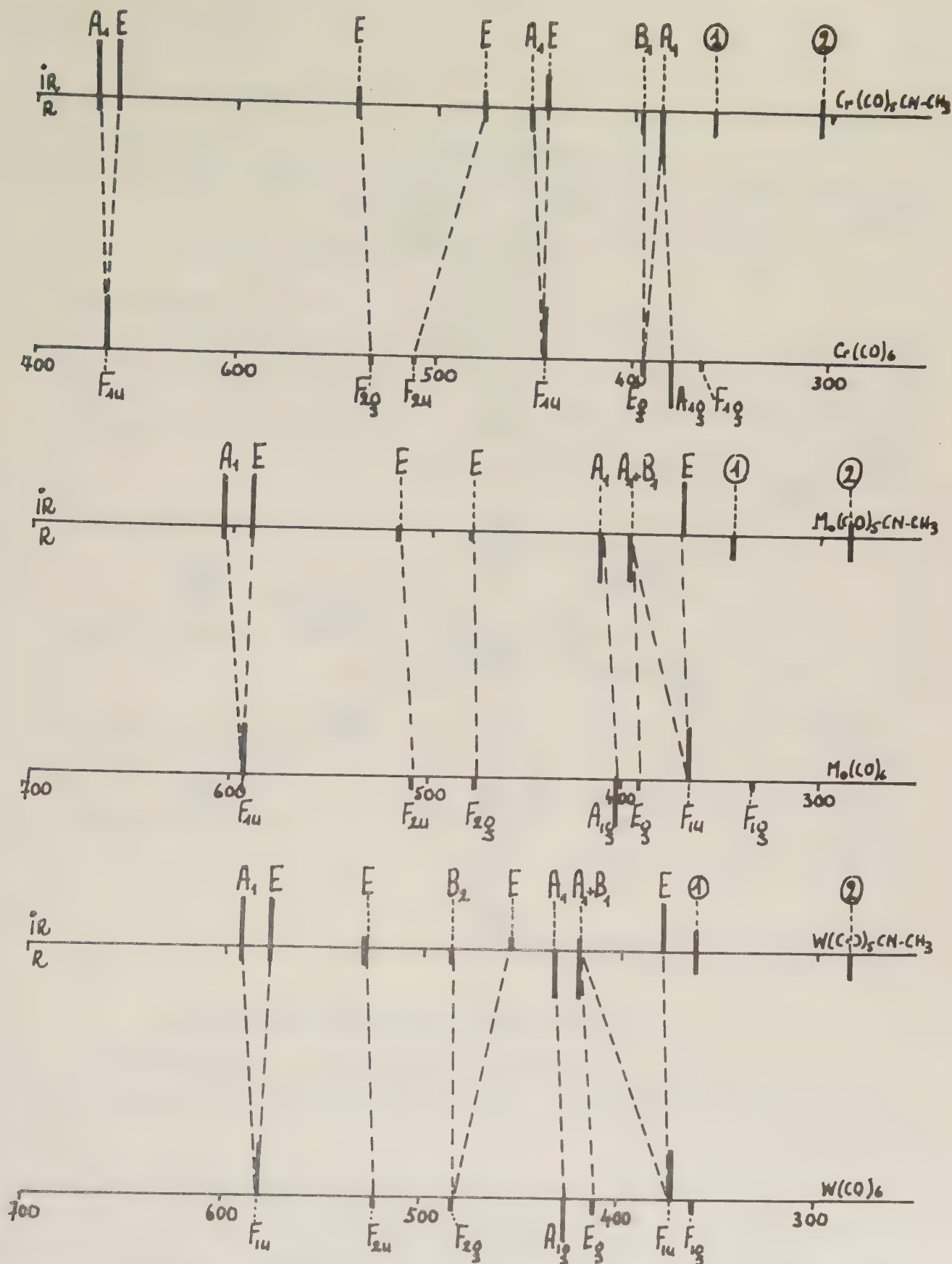


Figure 15 - Filiation des fréquences, dans la zone 700-200 cm^{-1} , pour les dérivés (a) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$, (b) $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$, (c) $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$

nes aux deux séries de spectres, et il convient ici de les attribuer :

- Les bandes notées (2) ($\text{Cr} = 303 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Mo} = 287 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W} = 283 \text{ cm}^{-1}$) peuvent sans ambiguïté être attribuées au mouvement d'élongation métal-carbone du ligand que nous noterons par convention $\nu(\text{M-L})$.

Ces bandes sont en effet intenses en Raman et polarisées.

- Les bandes notées (1) présentent une intensité Raman moyenne, et une intensité I.R. moyenne ou faible. Il semble, par référence aux résultats obtenus dans le ligand libre, qu'on soit en présence du mouvement de déformation $\delta(\text{CNC})$ de symétrie E, la fréquence étant légèrement augmentée par rapport au ligand libre. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par BYLER et SHRIVER dans des complexes de l'acétonitrile (32).

III.2.3-6 - Domaine des fréquences inférieures à 200 cm^{-1}

$$\Gamma_{\text{CMC}} = A_1 + B_1 + B_2 + 3E$$

$$\Gamma_{\text{MCN}} = E$$

Comme dans le chapitre précédent, il convient de remarquer la complexité de ce domaine de fréquences.

Il semble cependant raisonnable d'attribuer à la plus haute fréquence, située en épaulement ($\text{Cr} = 127 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Mo} = 113 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W} = 119 \text{ cm}^{-1}$) les deux vibrations de déformation $\delta(\text{CMC})$ de symétrie B_1 et B_2 , tandis que la bande très intense observée en Raman ($\text{Cr} = 108 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Mo} = 100 \text{ cm}^{-1}$; $\text{W} = 104 \text{ cm}^{-1}$) est sans doute un mouvement $\delta(\text{CMC})$ de symétrie A_1 .

III.3 - ANALYSE EN COORDONNEES NORMALES

III.3.1 - Coordonnées et paramètres géométriques utilisés

Le système de coordonnées de symétrie choisi, analogue à $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$, est précisé dans le tableau XXVII, les coordonnées internes étant déterminées dans la fig. 16.

Des hypothèses analogues au cas de $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ conduisent à utiliser les paramètres géométriques donnés dans le tableau XXVIII.



Figure 16

Coordonnées internes des molécules $M(CO)_5CN-CH_3$

$S_1 = a_1$	$S_{25} = \beta_3$
$S_2 = a_2$	$S_{26} = \beta_4$
$S_3 = a_3$	$S_{27} = \epsilon_1 - \epsilon_2 + \epsilon_3 - \epsilon_4 - \delta_1 + \delta_2 - \delta_3 + \delta_4$
$S_4 = a_4$	$S_{28} = \alpha_{12} - \alpha_{23} + \alpha_{34} - \alpha_{41}$
$S_5 = b_1$	$S_{29} = \alpha_{12} - \alpha_{23} - \alpha_{34} + \alpha_{41}$
$S_6 = b_2$	$S_{30} = \alpha_{12} + \alpha_{23} - \alpha_{34} - \alpha_{41}$
$S_7 = b_3$	$S_{31} = \delta_1 - \delta_3$
$S_8 = b_4$	$S_{32} = \delta_2 - \delta_4$
$S_9 = a_5$	$S_{33} = \epsilon_1 - \epsilon_3$
$S_{10} = b_5$	$S_{34} = \epsilon_2 - \epsilon_4$
$S_{11} = c$	$S_{35} = \Theta_x$
$S_{12} = e$	$S_{36} = \Theta_y$
$S_{13} = f$	$S_{37} = \bar{X}_x$
$S_{14} = \gamma_1$	$S_{38} = \chi_y$
$S_{15} = \gamma_2$	$S_{40} = \pi_y$
$S_{17} = \gamma_4$	$S_{41} = 2\psi_1 - \psi_2 - \psi_3$
$S_{18} = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4 - \delta_1 - \delta_2 - \delta_3 - \delta_4$	$S_{42} = \psi_2 - \psi_3$
$S_{19} = d_1$	$S_{43} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$
$S_{20} = d_2$	$S_{44} = \phi_2 - \phi_3$
$S_{21} = d_3$	$S_{45} = \alpha_{12} + \alpha_{23} + \alpha_{34} + \alpha_{41}$
$S_{22} = A(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3) - B(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$	$S_{46} = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4 + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4$
$S_{23} = \beta_1$	$S_{47} = \epsilon_1 - \epsilon_2 + \epsilon_3 - \epsilon_4 + \delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4$
$S_{24} = \beta_2$	$S_{48} = A(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) + B(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3)$
$A = -3 \sin 2 \Phi$	$B = 2 \sin \Psi$

TABLEAU XXVII

Coordonnées internes de symétrie des molécules $M(CO)_5CN-CH_3$

Paramètres	Cr(CO) ₅ CN-CH ₃	Mo(CO) ₅ CN-CH ₃	W(CO) ₅ CN-CH ₃
M - C _{ax}	1.844	2.004	1.984
M - C _{éq}	1.880	2.04	2.02
C - O _{ax}	1.154	1.144	1.124
C - O _{éq}	1.147	1.137	1.117
M - C - O	180°	180°	180°
C - M - C	90°	90°	90°
C - H	1.094	1.094	1.094
H - C - H	110°	110°	110°
M - L	2.14	2.14	2.14
C - N	1.13	1.13	1.13
N-C	1.44	1.44	1.44

TABLEAU XXVIII

Paramètres géométriques

Les valeurs des paramètres ML, NC et CN sont transférées directement de la molécule Mo(CH₃NC)₄(CN)₃ (33) tandis que les valeurs de CH et HCH sont directement transférées du ligand libre .

III.3.2 - Champ de forces et distribution d'énergie potentielle obtenus

L'étude vibrationnelle dont les résultats sont exposés dans les tableaux XXIX, XXX, XXXI et XXXII a été effectuée dans le cadre d'hypothèses équivalentes à celles qui ont été employées au cours du chapitre II. En particulier, nous avons transféré un grand nombre d'interactions à partir des molécules M(CO)₆ et maintenu les rapports $K_1 = \frac{F_{CO \text{ éq}-CO \text{ éq}}^C}{F_{CO \text{ éq}-CO \text{ éq}}^t}$ et $K_2 = \frac{F_{MC \text{ éq}-MC \text{ éq}}^C}{F_{CO \text{ éq}-CO \text{ éq}}^t}$ aux valeurs observées dans les hexacarbonyls correspondants.

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.		
2950	2950	E	100 CH		
2878	2880	A ₁	97 CH		
2179	2179	A ₁	84 CN	14 NC	
2067	2068	A ₁	81 COéq	12 COax	
1994	1994	B ₁	100 COéq		
1957	1957	A ₁	14 COéq	88 COax	
1957	1957	E	104 COéq		
1455	1452	E	93 HCH		
1415	1422	A ₁	73 HCH	20 NC	
1031	1030	E	91 r(CH ₃)		
965	966	A ₁	26 HCH	62 NC	
671	671	A ₁	77 MCO γ	11 CMC	
659	659	E	76 MCO β	13 CMC α	
-	656	B ₁	75 MCO γ	17 CMC	
-	605	B ₂	89 MCO β	20 CMC	
540	566	E	91 MCO γ	10 CMC δ	
-	543	A ₂	111 MCO β	- 11 MCO ; MCO	
475	501	E	65 MCOax	18 MCéq	13 MCO γ
453	453	A ₁	94 MCax		
446	448	E	94 MCéq	15 MCOax	- 20 MCéq ; MCéq
398	397	B ₁	78 MCéq		18 MCéq ; MCéq
388	389	A ₁	80 MCéq		16 MCéq ; MCéq
360	360	E	52 CNC	43 MCN	
303	303	A ₁	83 ML		
127	128	B ₁	83 CMC	16 MCO γ	
-	128	E	33 CMC α	21 CNC	15 MCN
127	125	B ₂	80 CMC	22 MCO β	14 CMC ε
-	116	E	23 CMC δ	21 CMC α	18 CNC
-					15 MCN 13 CMC ε
108	108	A ₁	87 CMC		
-	100	E	31 CMC δ	50 CMC α	
-	36	E	68 CMC ε	23 MCN	

TABLEAU XXIX

Fréquences et distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) du composé
Cr(CO)₅CN-CH₃

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.		
2950	2950	E	100 CH		
-	2880	A ₁	97 CH		
2180	2180	A ₁	84 CN	14 NC	
2070	2070	A ₁	73 COéq	20 COax	
1994	1995	B ₁	100 COéq		
1958	1959	A ₁	23 COéq	80 COax	
1958	1958	E	104 COéq		
	1453	E	92 HCH		
	1412	A ₁	72 HCH	21 NC	
	1043	E	91 r(CH ₃)		
964	964	A ₁	27 HCH	61 NC	
	604	B ₁	81 MCO γ	14 CMC	
603	602	A ₁	85 MCO γ		
589	582	E	82 MCO β	10 CMC α	
-	556	B ₂	89 MCO β	17 CMC	
515	551	E	66 MCO γ	25 MCOax	11 CMC δ
480	517	E	35 MCO γ	64 MCOax	
-	507	A ₂	108 MCO β		
414	414	A ₁	34 MCéq	46 MCax	12 MCéq ; MCéq
401	399	B ₁	75 MCéq		21 MCéq ; MCéq
401	399	A ₁	36 MCéq	54MCax	
373	373	E	131 MCéq		- 41 MCéq ; MCéq
348	343	E	47 CNC	40 MCN	12 MCéq
287	287	A ₁	98 ML		- 15 MCax ; ML
-	127	E	39	37	18
113	112	B ₂	83 CMC	19 MCO β	
113	112	B ₁	86 CMC	13 MCO γ	
-	108	E	48 CMC δ	36 CMC α	
100	100	A ₁	89 CMC		
-	93	E	37 CMC δ	48 CMC α	
-	39	E	52 CMC ε	35 MCN	

TABLEAU XXX

Fréquences et distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) du composé Mo(CO)₅ CN-CH₃

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.		
2947	2950	E	100 CH		
2874	2877	A ₁	97 CH		
2179	2178	A ₁	84 CN	14 NC	
2067	2068	A ₁	86 COéq		
1988	1988	B ₁	101 COéq		
1954	1954	E	105 COéq		
1954	1953	A ₁	93 COax		
	1442	E	91 HCH		
1415	1412	A ₁	72 HCH	21 NC	
	1057	E	90 r(CH ₃)		
968	967	A ₁	27 HCH	60 NC	
-	601	B ₁	78 MCO γ	14 CMC	
593	594	A ₁	82 MCO γ	10 CMC	
578	578	E	79 MCO β	10 CMC α	
530	559	E	62 MCOax	22 MCO γ	16 CMC δ
485	547	B ₂	89 MCO β	21 CMC	
455	511	E	81 MCO γ	26 MCOax	
-	490	A ₂	112 MCO β	- 12 MCO ; MCO	
435	435	A ₁	62 MCéq	10 MCax	19 MCéq ; MCéq
422	423	A ₁	85 MCax		
422	423	B ₁	78 MCéq		17 MCéq ; MCéq
378	378	E	125 MCéq		- 33 MCéq ; MCéq
361	361	E	49 CNC	41 MCN	
283	283	A ₁	97 ML		- 16 MCax ; ML
-	123	E	39 CNC	29 CMC ε	28 MCN
119	117	B ₂	80 CMC	23 MCO β	
-	114	E	72 CMC δ	10 CMC α	10 MCO γ
119	113	B ₁	86 CMC	13 MCO γ	
104	104	A ₁	89 CMC		
-	97	E	77 CMC α		
-	36	E	66 CMC ε	25 MCN	

TABLEAU XXXI

Fréquences et distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) du composé W(CO)₅CN-CH₃

TABLEAU XXXII

Constantes de forces des composés $M(CO)_5CN-CH_3$

Les constantes de forces

- des liaisons sont exprimées en $\text{mdyne} \cdot \text{\AA}^{-1}$
- des angles sont exprimées en $\text{mdyne} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rd}^{-2}$
- liaison-angle sont exprimées en $\text{mdyne} \cdot \text{rd}^{-1}$

C ^{te} de Force	Cr(CO) ₅ CN-CH ₃	Mo(CO) ₅ CN-CH ₃	W(CO) ₅ CN-CH ₃
F _{MCéq}	2,14	2,08	2,44
F _{COéq}	16,08	16,14	16,13
F _{MCax}	2,45	2,30	2,70
F _{COax}	15,69	15,99	15,64
F _{ML}	1,59	1,65	1,83
F _{CN}	16,00	16,02	15,97
F _{NC}	6,40	6,40	6,40
F _{MCO}	0,91	0,85	0,79
F _{CMC} ^{A1}	0,40	0,43	0,52
F _{CH}	4,67	4,67	4,66
F _{HCH} ^{A1}	0,52	0,51	0,51
F _{MCO}	0,91	0,80	0,75
F _{CMC} ^{B1}	1,09	0,90	0,89
F _{CMC} ^{B2}	0,54	0,47	0,52
F _{CMC} ^E	0,58	0,53	0,55
F _{CMC} ^E	0,44	0,43	0,55
F _{CMC} ^E	0,12	0,20	0,14
F _{MCOax}	0,59	0,72	0,74
F _{MCN}	0,18	0,16	0,18
F _{CNC}	0,18	0,16	0,18
F _{HCH} ^E	0,53	0,53	0,52
F _{r(CH₃)}	0,67	0,69	0,71
F _{COéq - COax} ^C	0,20	0,25	0,11
F _{COéq - COéq} ^t	0,27	0,11	0,24
F _{MCéq - MCax} ^C	0,00	0,06	0,04
F _{MCéq - MCéq} ^t	0,46	0,66	0,65
F _{MC-CO}	0,69	9,74	0,84
F _{MC-CO} ^C	- 0,09	- 0,09	- 0,11
F _{MC-CO} ^t	- 0,10	- 0,15	- 0,09
F _{MCO-MCO}	0,09	0,06	0,08
F _{CH-CH}	0,05	0,05	0,05
F _{MC-MCO}	- 0,04	- 0,04	- 0,04
F _{ML-CN}	0,24	0,26	0,29
F _{MCax-ML}	0,47	0,62	0,61
F _{CN-COax}	0,12	0,08	0,11

Il a cependant été ajouté trois interactions nouvelles, qui sont respectivement trois éléments d'interaction squelette-ligand, $F_{ML,CN}$, $F_{MCax-ML}$ et $F_{CN-COax}$.

La nécessité de la présence de ces trois constantes de forces est apparue - en particulier pour la plus forte $F_{MCax-ML}$ - au cours du processus d'ajustement des valeurs des fréquences calculées aux valeurs des fréquences observées.

Les valeurs numériques de ces trois constantes de forces (tableau XXXII) ont été estimées à partir des constantes correspondantes situées dans les molécules $Co(CN)_6^{3-}$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ (1, 34).

La distribution d'énergie potentielle qui caractérise les divers modes normaux des molécules $M(CO)_5 CN-CH_3$ (Tableaux XXIX, XXX et XXXI) présente des données comparables à celles que nous avons déjà observées dans le cas de $M(CO)_5 PH_3$

- Les vibrations CO et CH sont bien séparées des autres vibrations de la molécule
- Les vibrations MC sont peu couplées aux déformations $\delta(MCO)$
- La zone de déformation $\delta(CMC)$ présente des vibreurs fortement couplés entre eux, liés pour certains aux déformations $\delta(MCO)$.

On peut cependant remarquer une différence au niveau des attributions des fréquences d'élongation $\nu(MC) A_{1ax}$ et $\nu(MC) A_{1eq}$: la molécule $Mo(CO)_5 CN-CH_3$ présente un très fort mélange de ces deux types de mouvement au point qu'il est impossible de "nommer" les deux fréquences observées à 414 et 401 cm^{-1} .

CHAPITRE IV

=====

ANALYSE DES CONSTANTES DE FORCES

DES COMPLEXES $M(CO)_5L$

-----5-----

CHAPITRE IV

=====

ANALYSE DES CONSTANTES DE FORCES

DES COMPLEXES $M(CO)_5L$

L'analyse des résultats obtenus dans les chapitres II et III ne peut être effectuée, comme nous l'avons remarqué dans la partie "validité des constantes de forces" (II.4.3-2), qu'après avoir précisé les corrections apportées par l'utilisation de fréquences corrigées d'anharmonicité. Cette étude est menée dans le premier paragraphe.

Le deuxième paragraphe met en oeuvre un commentaire général sur les valeurs des constantes de forces d'élongation CO, MC et métal-ligand dans la série des molécules $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$; $L = PH_3, CN-CH_3$).

Enfin en IV.3, nous comparons à nos résultats pris pour référence les constantes de forces d'élongation CO calculées au moyen de l'approximation de COTTON-KRAIHANZEL, à partir de fréquences fondamentales non corrigées et corrigées d'anharmonicité.

IV. 1 - LES CORRECTIONS D'ANHARMONICITE

Avant de déterminer les incréments d'anharmonicité qui vont permettre de corriger les valeurs des fréquences fondamentales observées, il est nécessaire de remarquer que seules les fréquences d'élongation CO et CN sont affectées de façon sensible par cet effet (1, 35,36). Il nous a donc fallu :

- enregistrer les spectres I.R. situés dans la zone 3500-4500 cm^{-1} correspondant aux fréquences harmoniques et de combinaison binaires des élongations CO et CN ;

- attribuer ces spectres observés, ce qui nous a fourni la possibilité de calculer les valeurs des constantes X_{ij} ;

- calculer les fréquences harmoniques au moyen de la formule :

$$\nu_i = \omega_i + X_{ii} (1 + d_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} X_{ij} d_j$$

dans laquelle le paramètre d_i prend la valeur 1 ou 2 suivant que la fréquence ν_i est non dégénérée ou dégénérée.

Les spectres observés dans le domaine des harmoniques et combinaisons

Nous avons enregistré les spectres IR des composés $\text{M}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$ et $\text{M}(\text{CO})_5 \text{CN-CH}_3$ dans la zone 3500-4500 cm^{-1} sur le spectrographe P.E. 225.

Les spectres observés sont tout à fait comparables dans les deux séries de composés ($\text{L} = \text{PH}_3$ et CH_3NC), et ce quel que soit le métal central ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Un exemple de ces spectres est donné, pour le complexe $\text{Mo}(\text{CN})_5 \text{CN-CH}_3$, fig. 17.

Attributions

La théorie des groupes permet de prévoir les activités infrarouge et Raman des bandes harmoniques et de combinaison d'ordre 2 relatives aux complexes $\text{M}(\text{CO})_5 \text{L}$. Les résultats, valables pour les molécules $\text{M}(\text{CO})_5 \text{CN-CH}_3$, sont résumés dans le tableau à double entrée XXXIII.

L'attribution des fréquences observées aux harmoniques et combinaisons binaires actives en I.R. peut être effectuée grâce au transfert des constantes X_{ij} déterminées dans les complexes $\text{Mn}(\text{CO})_5 \text{Br}$. En effet, JONES a montré qu'il était raisonnable de transférer les constantes X_{ij} valables dans le cas de $\text{M}(\text{CO})_6$ au calcul des spectres de $\text{Mn}(\text{CO})_5 \text{Br}$ (18).

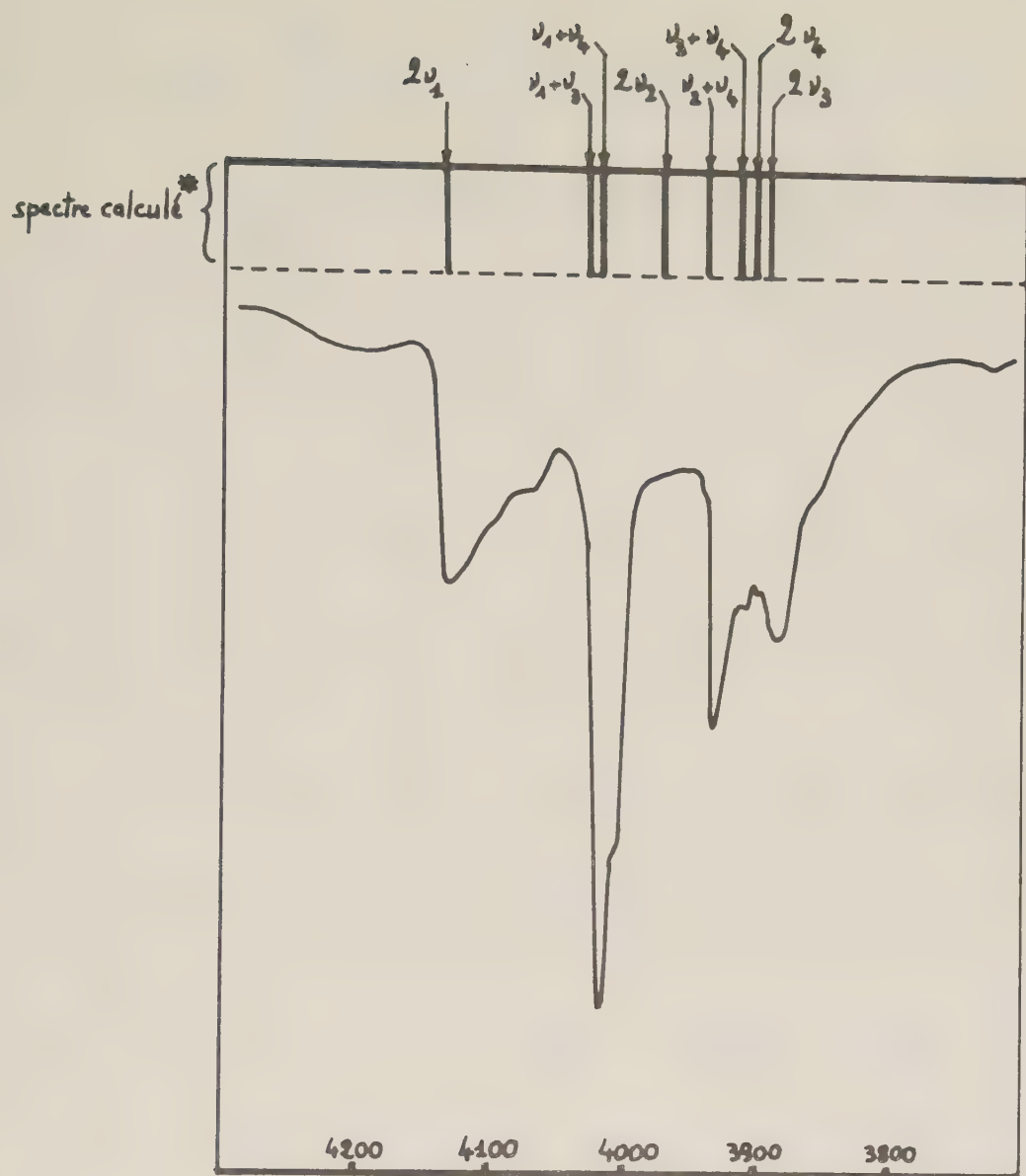


Figure 17

Spectre I.R. de la molécule $\text{Mo(CO)}_5\text{CN-CH}_3$ en solution dans le cyclohexane (zone des harmoniques et combinaisons CO)
Concentration voisine de 1 %.

* à partir des fréquences fondamentales de $\text{Mo(CO)}_5\text{CN-CH}_3$
et des X_{ij} de $\text{Mn(CO)}_5\text{Br}$

	$\nu_1(\text{CO}) A_{1\text{eq}}$	$\nu_2(\text{CO}) B_1$	$\nu_3(\text{CO}) A_{1\text{ax}}$	$\nu_4(\text{CO}) E$	$\nu_5(\text{CN}) A_{1\text{ax}}$
$\nu_1(\text{CO}) A_{1\text{eq}}$	IR, R	R	IR, R	IR, R	IR, R
$\nu_2(\text{CO}) B_1$		IR, R	R	IR, R	R
$\nu_3(\text{CO}) A_{1\text{ax}}$			IR, R	IR, R	IR, R
$\nu_4(\text{CO}) E$				IR, R	IR, R
$\nu_5(\text{CN}) A_{1\text{ax}}$					IR, R

TABLEAU XXXIII

Activité des fréquences harmoniques et de combinaison binaires des molécules $\text{M}(\text{CO})_5 \text{CN-CH}_3$. Pour exemple :

- La position définie dans le tableau par la ligne ν_1 et la colonne ν_1 correspond à l'activité de l'harmonique $2\nu_1$ (active en IR et en Raman)
- La position définie dans le tableau par la ligne ν_1 et la colonne ν_2 correspond à l'activité de la combinaison $\nu_1 + \nu_2$ (active en Raman seulement)

Nous pouvons donc penser qu'un spectre calculé à partir des fréquences fondamentales relevées dans nos complexes et des constantes X_{ij} transférées de $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ devrait approximativement rendre compte des fréquences observées dans la zone $3500\text{-}4500 \text{ cm}^{-1}$

Le calcul s'effectue au moyen des formules suivantes :

$$X_{ii} = \frac{1}{2} \left[\left[2 \nu_i \right]_{\text{obs}} - 2 \times \left[\nu_i \right]_{\text{obs}} \right]$$

$$X_{ij} = \left[\nu_i + \nu_j \right]_{\text{obs}} - \left[\nu_i \right]_{\text{obs}} - \left[\nu_j \right]_{\text{obs}}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 17.

Il reste alors à ajuster les constantes X_{ij} de telle manière que l'on arrive à la concordance entre spectre observé et calculé.

Une telle méthode ne permet malheureusement pas de déterminer toutes les constantes X_{ij} , tant pour des raisons théoriques (inactivité IR de certains modes excités) que pour des raisons expérimentales (incertitude sur la position des bandes observées). Les résultats que nous avons retenus sont précisés dans le tableau XXXIV, les fréquences fondamentales corrigées d'anharmonicité étant données dans les tableaux XXXV et XXXVI.

X_{ij}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
ν_1	- 2,7 (a)	- 10 (a)	- 8 (b)	- 15 (b)	- 8 (a)
ν_2		7 (a)	0 (a)	- 17 (b)	0 (a)
ν_3			- 10,4 (a)	- 0,4 (a)	- 10,4 (a)
ν_4				- 7,3 (a)	- 0,4 (a)
ν_5					- 10,4 (a)

TABLEAU XXXIV

Constantes d'anharmonicité en cm^{-1}
des composés $\text{M}(\text{CO})_5\text{CN-CH}_3$

(a) Transférées à partir des résultats de JONES

(b) Déterminées dans nos composés

Modes \ M =	FREQUENCES NON CORRIGÉES D'ANHARMONICITE			FREQUENCES CORRIGÉES D'ANHARMONICITE		
	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
ν_1 (CO) A_{1eq}	2074	2081	2080	2107	2114	2113
ν_2 (CO) B_1	1989	1994	1986	1997	2002	1994
ν_3 (CO) A_{1ax}	1959	1959	1956	1990	1990	1987
ν_4 (CO) E	1959	1959	1956	1997	1997	1994

TABLEAU XXXV

Fréquences fondamentales - non corrigées et corrigées
d'anharmonicité-des molécules $M(CO)_5PH_3$

Modes \ M =	FREQUENCES NON CORRIGÉES D'ANHARMONICITE			FREQUENCES CORRIGÉES D'ANHARMONICITE		
	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
ν_1 (CO) A_{1eq}	2067	2070	2067	2100	2103	2100
ν_2 (CO) B_1	1994	1995	1988	2002	2003	1996
ν_3 (CO) A_{1ax}	1957	1958	1954	1988	1989	1985
ν_4 (CO) E	1957	1958	1954	1995	1996	1992
ν_5 (CN) A_{1ax}	2179	2180	2178	2209	2210	2208

TABLEAU XXXVI

Fréquences fondamentales -non corrigées et corrigées
d'anharmonicité - des molécules $M(CO)_5CN-CH_3$

Constantes de forces

Les constantes de forces, calculées à partir de fréquences corrigées et non corrigées d'anharmonicité (et désignées par l'abréviation "constantes de forces corrigées" et "constantes de forces non corrigées") sont données dans les tableaux XXVII et XXXVIII.

Les constantes de forces absentes de ces tableaux sont restées insensibles aux changements de fréquences dus à la correction d'anharmonicité.

$\begin{array}{c} \text{C}^{\text{te}} \\ \diagdown \\ \text{M} = \end{array}$	Constantes de forces non corrigées			Constantes de forces corrigées		
	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
$F_{\text{CO}\text{éq}}$	16,02	16,15	16,05	16,57	16,65	16,58
F_{COax}	15,99	16,13	16,02	16,20	16,49	16,29
$F_{\text{COax-CO}\text{éq}}^{\text{C}}$	0,30	0,30	0,30	0,17	0,28	0,20
$F_{\text{CO}\text{éq-CO}\text{éq}}^{\text{t}}$	0,22	0,13	0,18	0,15	0,015	0,15
$F_{\text{CO}\text{éq-CO}\text{éq}}^{\text{C}}$	0,12	0,10	0,11	0,32	0,26	0,26

TABLEAU XXXVII

Constantes de forces des complexes $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$

C ^{te} \ M =	Constantes de forces non corrigées			Constantes de forces corrigées		
	Cr	Mo	W	Cr	Mo	W
F _{COéq}	16,08	16,14	16,13	16,52	16,65	16,70
F _{COax}	15,69	15,99	15,64	16,30	16,31	16,15
F _{CNax}	16,00	16,02	15,97	16,54	16,56	16,51
F _{COax-COéq} ^C	0,20	0,25	0,11	0,27	0,20	0,13
F _{COéq-COéq} ^t	0,27	0,11	0,24	0,10	0,014	0,197
F _{COéq-COéq} ^C	0,14	0,09	0,14	0,21	0,24	0,34

TABLEAU XXXVIII

Constantes de forces des complexes M(CO)₅CN-CH₃

IV.2 - EXAMEN DES CONSTANTES DE FORCES OBTENUES

IV.2.1 - Rappel sur le modèle semi théorique des liaisons σ et π dans les dérivés des métaux carbonyle octaédriques

Un modèle simplifié basé sur la considération du recouvrement et de la symétrie des orbitales est souvent utilisé par les expérimentateurs pour rationaliser leurs observations.

Le schéma de la figure 18 représente les orbitales σ des vibreurs CO et des ligands L utilisables dans la liaison métal-carbone, ainsi que les orbitales atomiques de symétrie compatible du métal central. Les orbitales moléculaires formées possèdent au niveau des liaisons individuelles métal-ligand une symétrie axiale que rappelle la dénomination σ . *Il est généralement admis* que toute perturbation de répartition électronique σ introduite lors du remplacement du ligand L=CO par le ligand L différent de CO, se traduit par des perturbations identiques sur les liaisons MC axial et MC équatorial.

A l'ensemble des liaisons σ doit être associé le système des liaisons dites π (en raison de leur symétrie locale au niveau des liaisons individuelles métal-ligand) (figure 19). Les recouvrements communs aux orbitales du ligand et du CO axial apparaissent en 19 (a) pour le plan xOz. La même disposition se retrouverait dans le plan perpendiculaire yOz. En 19 (b) sont montrés les recouvrements communs aux orbitales du ligand et du CO équatorial. *On admet généralement* que toute perturbation de répartition électronique π due au changement du ligand CO par un ligand différent de CO, se traduit par des perturbations quantitativement proportionnelles aux recouvrements. Ainsi le CO axial possède en commun avec L quatre recouvrements, alors que le CO équatorial en partage deux. On s'attendrait donc à ce que la "réponse" sur le groupement axial puisse être double de celle qui doit être observée sur le groupement équatorial.

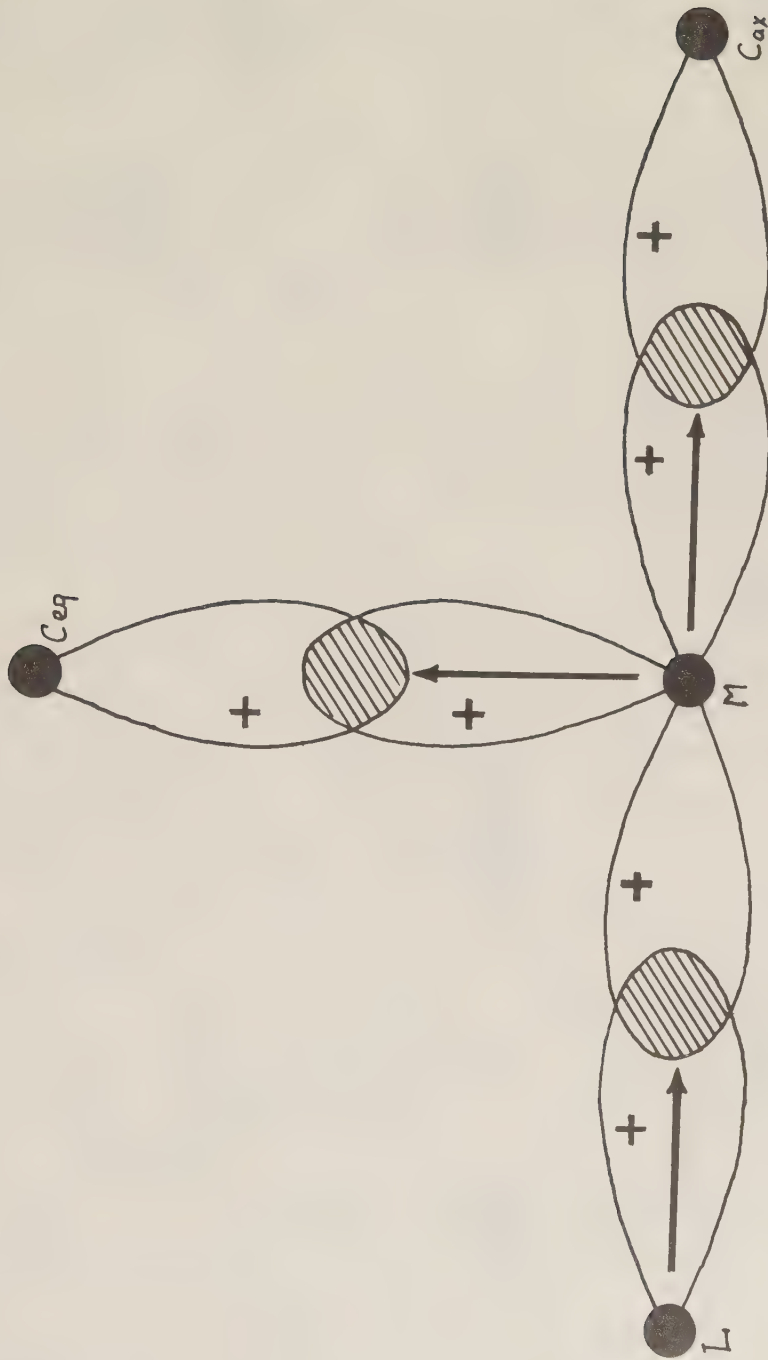


Figure 18

Orbitales σ des complexes $M(CO)_5L$

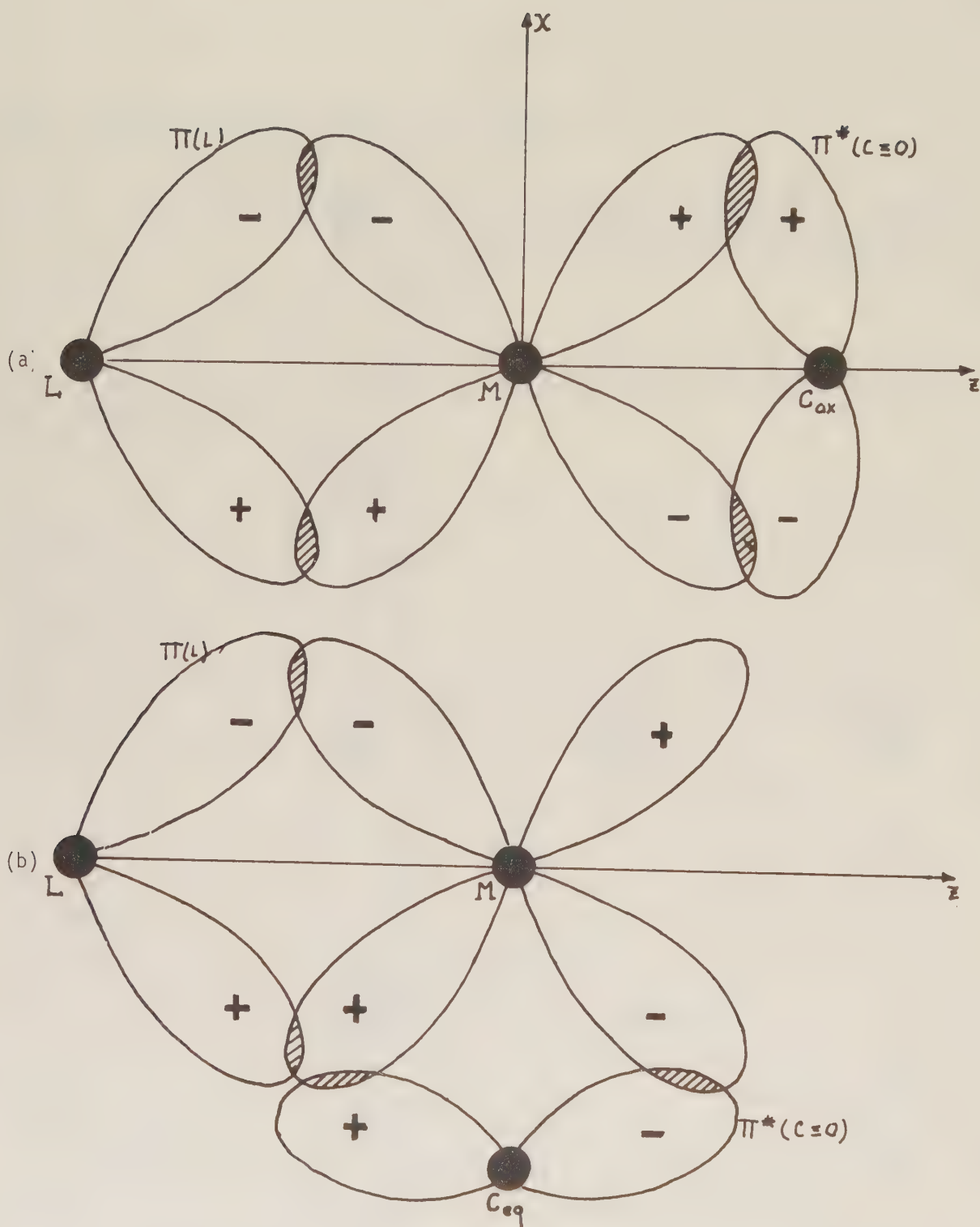


Figure 19

Orbitales π des complexes $M(CO)_5L$

(a) recouvrements du ligand et du CO axial

(b) recouvrements du ligand et du CO équatorial

IV.2.2 - Comportement des chaines de liaisons M-C-O ; analyse suivant le modèle de GRAHAM.

Nous constatons que dans les deux types de dérivés que nous avons étudiés (chapitres II et III), les constantes de forces d'élongation CO ont une valeur abaissée par rapport aux hexacarbonyle correspondants, les constantes MC étant, quant à elles, augmentées.

Cette observation expérimentale suivant laquelle l'introduction d'un ligand L σ -donneur dans un carbonyle, se traduit par un renforcement de la liaison MC et un affaiblissement de la liaison CO est classique et se justifie en admettant une délocalisation des charges du métal vers les orbitales antiliantes π_{CO}^* des ligands CO.

Cette dernière conception admet qu'il n'y a pas de variation de répartition de charge dans le système σ lorsque l'état de complexation varie, et souffre des mêmes limitations que l'évaluation des contributions σ et π dans les liaisons métal-carbone (37, 38, 39, 40).

- Si l'on tente de préciser ce phénomène de délocalisation en tenant compte des recouvrements différents des orbitales π en cis et trans du ligand introduit ci-dessus, on arrive à l'idée d'une éventuelle directivité de l'effet du ligand L sur les groupements CO. GRAHAM (41) a tenté de développer quantitativement cette conception. Pour cela, GRAHAM convient de définir ces effets de la façon suivante :

a) La capacité inductive des ligands opère également sur les cinq groupements carbonyle.

b) Les changements de propriétés π acceptrices, au passage d'un ligand L à un ligand L', entraînent une variation ΔF_{COax} deux fois plus importante que la variation ΔF_{COeq} .

Il est alors possible de préciser des paramètres σ et π pour les divers ligands utilisés. Ces paramètres sont définis par les formules :

$$\Delta F_{COax} = \Delta\sigma + 2 \Delta\pi$$

$$\Delta F_{COeq} = \Delta\sigma + \Delta\pi$$

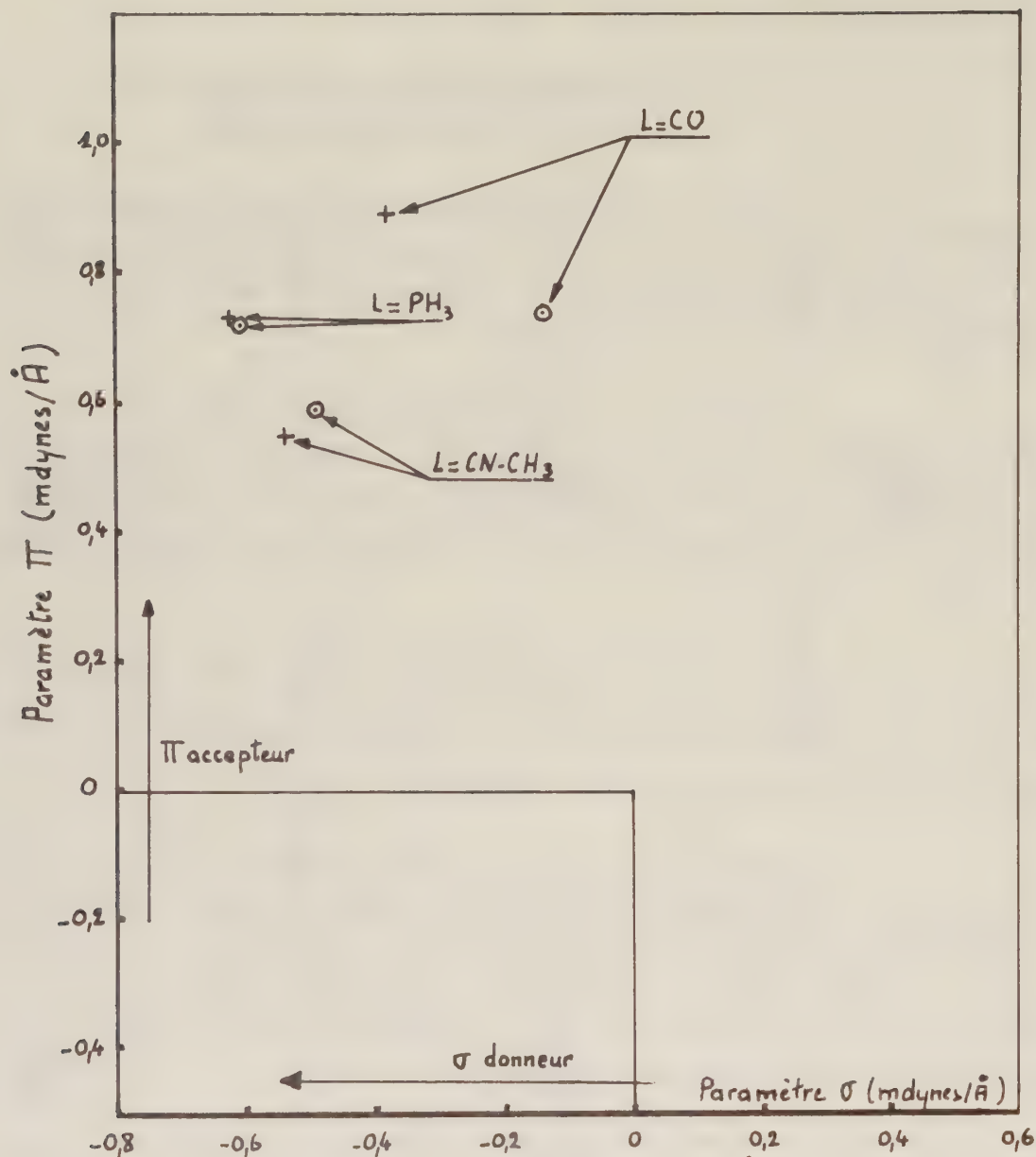


Figure 20

Paramètres σ et π des ligands L dans les dérivés



(par référence à la cyclohexylamine $\Delta\sigma = 0$, $\Delta\pi = 0$)

- position du ligand L calculée à partir des constantes de forces non corrigées d'anharmonicité
- + position du ligand L calculée à partir des constantes de forces corrigées d'anharmonicité

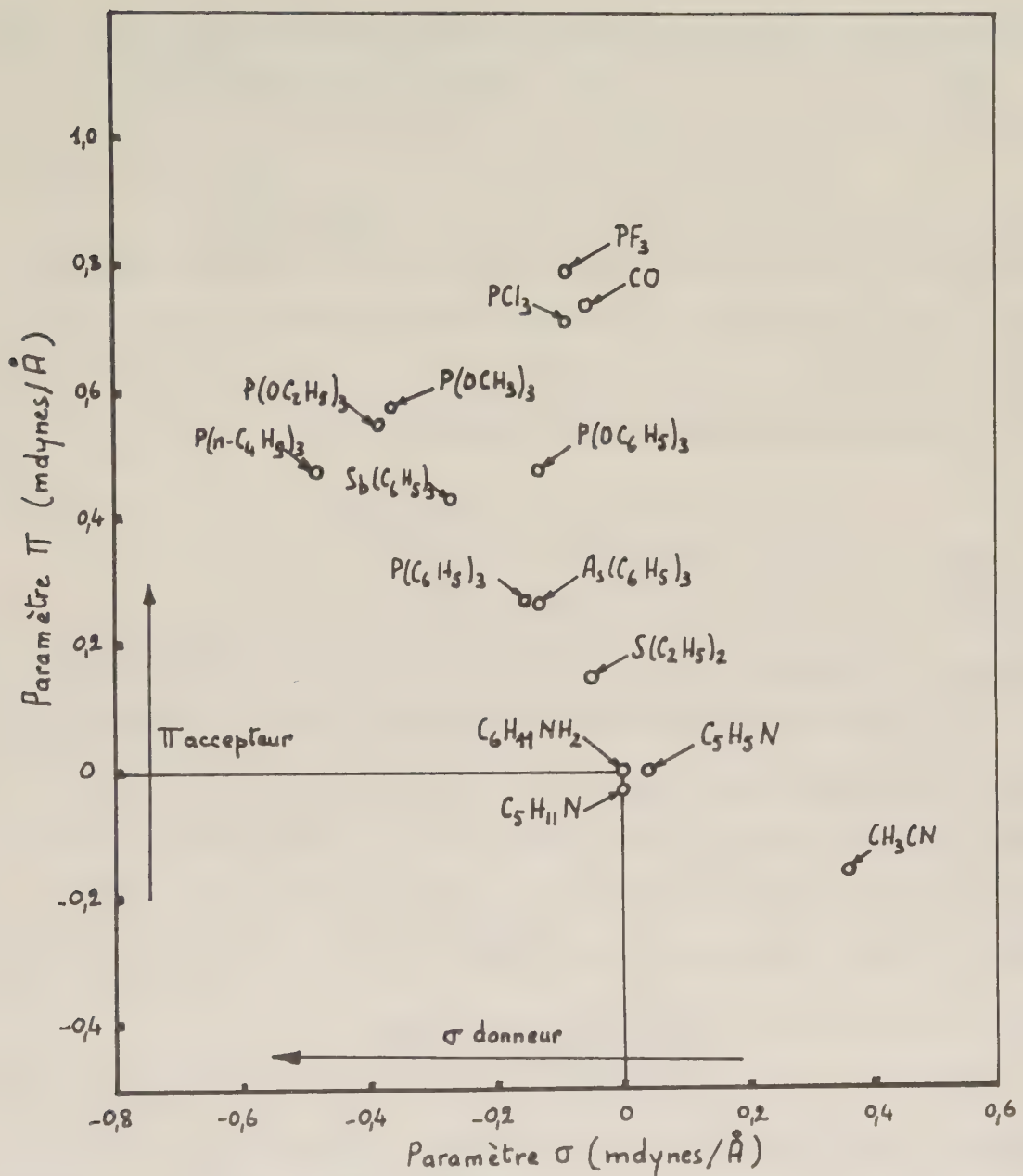


Figure 21

Paramètres σ et π des ligands L dans les dérivés
 $Mo(CO)_5L$ (d'après GRAHAM)

et possèdent donc les dimensions d'une constante de force d'élongation. Nous avons ainsi calculé les quantités $\Delta\sigma$ et $\Delta\pi$ des ligands $L = \text{CO}$, PH_3 et CN-CH_3 en référence à la cyclohexylamine (L'). Nos résultats sont résumés dans la figure 20.

Il convient d'abord de constater que la formulation de GRAHAM conduit, à partir de constantes de forces K_{CO} (de COTTON-KRAIHANZEL) à une apparente cohérence (fig. 21) ; nos résultats obtenus suivant cette même formulation, mais sur la base d'un champ de force généralisé, font apparaître, quant à eux, l'influence importante de la correction d'anharmonicité. En particulier, la comparaison des paramètres π de PH_3 et de CO montre une identité presque complète, tant qu'on utilise des données non corrigées d'anharmonicité.

Lorsque les fréquences sont corrigées, il apparaît entre ces deux ligands une différence importante de paramètre π (de l'ordre 0,2 mdyne/Å)

Les valeurs obtenues des paramètres σ et π dépendent donc du protocole de leur détermination et nous ne pouvons savoir si la formulation de GRAHAM reste une méthode convenable d'obtention de ces paramètres. Nous ne sommes pas en mesure, à partir de trois points expérimentaux, de tester sa cohérence sur la base de champs de force généralisés mais sa sensibilité aux corrections d'anharmonicité met en doute son intérêt : nous retrouvons finalement des résultats directement accessibles par l'analyse des constantes de forces F_{COax} et F_{COeq} . En définitive, il est possible que la cohérence observée à partir des constantes de forces K_{CO} soit un résultat purement fortuit.

IV.2.3 - Autres constantes de force

La plupart des informations sur la liaison métal-ligand ont été obtenues par voie indirecte, à partir des variations des fréquences CO . Il semble judicieux de commenter ici les résultats directement obtenus sur les constantes de force métal-ligand.

Constantes de force M F

On rencontre le plus souvent dans la littérature des études de fréquences d'élongation M-P (42, 43, 44, 45, 46, 47). C'est ainsi que la fréquence $\nu(\text{MP})$ décroît en suivant l'ordre $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$ dans les complexes $\text{M}|\text{PA}_3|_4$, tandis que la fréquence $\nu(\text{MP})$ croît dans les composés $\text{M}[\text{P}(\text{OCH}_3)_2\text{F}]_6$ lorsqu'on passe du chrome au molybdène et au tungstène (48).

La présente étude montre d'ailleurs combien l'utilisation des fréquences est sujette à caution lorsqu'on désire évaluer la force de la liaison M-P ; en effet, les complexes $M(CO)_5PH_3$ présentent (Tableaux X et XII) une fréquence MP plus élevée dans le chrome que dans le tungstène, tandis que F_{MP} (Tableau XXI) est plus faible (1,35 md/Å pour le chrome, 1,36 md/Å pour le tungstène).

Les variations de la quantité ($F_{MCax} - F_{MCeq}$) suggèrent, en conservant le modèle d'explication classique (IV.2.1) une décroissance de la composante π de la liaison M-P du chrome au tungstène.

On peut penser que la composante σ varie en sens inverse, ce qui pourrait justifier la valeur plus basse de la constante de force $M_O P$.

Constante de force M-CN

Le ligand CN-CH₃ apparaît même si l'on ne tient plus à utiliser la formulation quantitative de GRAHAM, comme un ligand peu π accepteur. La valeur de la constante de force F_{ML} , particulièrement faible par rapport à F_{MCax} (Tableau XXXII), témoignerait donc de la disparition d'une composante π notable.

Les constantes trouvées sont donc vraisemblablement voisines de celles d'une liaison MC purement σ (en particulier la plus faible d'entre elles).

IV.3 - CHAMP DE FORCE DE COTTON-KRAIHANZEL

Nous avons calculé les constantes de forces relatives aux vibreurs CO dans l'approximation de COTTON et KRAIHANZEL.

Les résultats obtenus, ainsi que les données du champ de force généralisé, sont fournis dans les tableaux XXXIX et XL.

On peut remarquer que le champ de force C.K. permet d'obtenir des constantes de force CO principales en général correctes, bien que plus basses que les constantes calculées dans un champ de forces plus général.

L'écart entre F_{COax} et F_{COeq} est plus important que celui d'un champ de force généralisé ; cette méthode a donc tendance à surestimer le paramètre π .

	$\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$		$\text{Mo}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$		$\text{C}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$	
	C.F.gén	C.K.	C.F.gén	C.K.	C.F.gén	C.K.
$F_{\text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}}$	16,02	15,98	16,15	16,06	16,05	15,93
F_{COax}	15,99	15,93	16,13	15,79	16,02	15,92
$F_{\text{COax}} - \text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}$	0,30	0,39	0,30	0,35	0,30	0,43
$F_{\text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}} - \text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}$	0,22	0,48	0,13	0,56	0,18	0,52

TABLEAU XXXIX

Champ de forces de COTTON-KRAIHANZEL pour les molécules
 $\text{M}(\text{CO})_5 \text{PH}_3$

	$\text{Cr}(\text{CO})_5 \text{CN-CH}_3$		$\text{Mo}(\text{CO})_5 \text{CN-CH}_3$		$\text{W}(\text{CO})_5 \text{CN-CH}_3$	
	C.F.gén	C.K.	C.F.gén	C.K.	C.F.gén	C.K.
$F_{\text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}}$	16,08	16,05	16,14	16,07	16,13	15,96
F_{COax}	15,69	15,50	15,99	15,54	15,64	15,64
$F_{\text{COax}}^{\text{C}} - \text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}$	0,20	0,12	0,25	0,16	0,11	0,30
$F_{\text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}}^{\text{t}} - \text{CO}\bar{\text{e}}\text{q}$	0,27	0,58	0,11	0,59	0,24	0,54

TABLEAU XL

Champ de forces de COTTON-KRAIHANZEL pour les molécules
 $\text{M}(\text{CO})_5 \text{CN-CH}_3$

Enfin, cet écart est plus fort pour $L = \text{CN-CH}_3$ que pour $L = \text{PH}_3$, ce qui est en accord avec nos résultats.

Par contre, comme dans les hexacarbonyle du Cr, Mo et W, les constantes d'interaction d'un champ de C.K. ne présentent pas de valeurs numériques correctes.

CHAPITRE V

=====

INTRODUCTION A L'ANALYSE VIBRATIONNELLE

DES COMPLEXES DINUCLEAIRES DU RHODIUM

CHAPITRE V =====

INTRODUCTION A L'ANALYSE VIBRATIONNELLE DES COMPLEXES DINUCLEAIRES DU RHODIUM

V.1 - GENERALITES

V.1.1 - Position de l'étude

Un intérêt important se manifeste actuellement pour les complexes di-nucléaires de formule $[\text{Rh Cl}(\text{CO})_2]_2$ ou $[\text{Rh Br}(\text{CO})_2]_2$ ainsi que pour les dérivés disubstitués de ces complexes, les substituants étant souvent constitués par des ligands phosphorés (49, 50, 51, 52, 53, 54, 55).

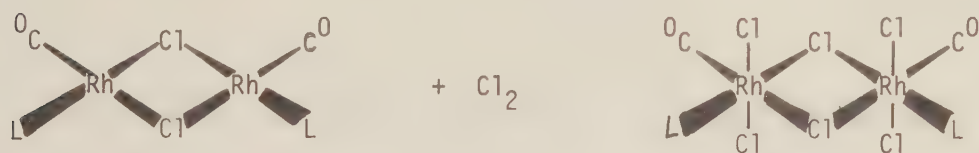
Il convient de remarquer qu'il s'agit ici d'une série de composés $\text{Rh}_2\text{X}_2(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$, pour laquelle nous ne disposons pas de point de départ analogue aux études vibrationnelles complètes des $\text{M}(\text{CO})_6$ dans la série $\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{L}_n$. Bien plus, il nous a été impossible, ainsi qu'à d'autres auteurs avant nous (56), d'obtenir les spectres Raman de ces complexes.

Dans ces conditions, l'esprit de notre étude est tout à fait différent de celui des chapitres II et III. Nous avons limité notre travail à une analyse préliminaire ayant surtout pour but de préciser les problèmes importants posés par l'étude vibrationnelle de ces nouveaux composés.

La forme de cette étude nécessite un dialogue constant entre modèle vibrationnel et données expérimentales tandis que ses résultats seront surtout constitués par l'analyse approximative des modes normaux de vibration et non par l'énoncé d'un ensemble de constantes de forces (leur valeur étant par trop ap-

proximative) ; en particulier, à long terme, nous souhaiterons préciser la nature des basses fréquences dans ces composés, le problème de la signification de ces fréquences se posant avec une acuité particulière. Ainsi, il s'agira, dans les composés dinucléaires étudiés au laboratoire, de savoir distinguer les halogènes jouant le rôle de ponts de ceux qui se trouvent en position terminale.

Ces derniers apparaissent par exemple dans des réactions d'addition oxydantes étudiées au laboratoire :



Nous conviendrons de désigner, dans le courant de l'exposé, les molécules $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ par la notation γ_0 et les molécules $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$ par la notation $\gamma_2(\text{L})$.

V.1.2 - Champs de forces et structures cristallographiques connues

V.1.2-1 - Les complexes carbonyle non substitués $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ et $[\text{RhBr}(\text{CO})_2]_2$

L'étude cristallographique de ces composés (57) a permis de préciser les données suivantes :

- Les deux composés ont une structure "pliée" (fig. 23)
- Leurs paramètres géométriques importants ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Rh} - \text{Cl} &= 2,38 \text{ \AA} \\ \text{Rh} - \text{C} &= 1,85 \text{ \AA} \\ \text{C} - \text{O} &= 1,14 \text{ \AA} \\ \widehat{\text{Cl}-\text{Rh}-\text{Cl}} &= 85^\circ \\ \text{Angle des 2 plans} &= 124^\circ \end{aligned}$$

BULLITT et COTTON admettant un champ de forces limité aux vibreurs CO ont calculé les interactions $F_{\text{CO}-\text{C}'\text{O}}^g$, $F_{\text{CO}-\text{C}'\text{O}}^c$ et $F_{\text{CO}-\text{C}'\text{O}}^t$, à partir d'un modèle d'interaction de type dipole-dipole (56). Ces calculs rendent bien compte des fréquences CO observées.

V.1.2-2 - Les dérivés disubstitués $\text{Rh}_2\text{Cl}_2\text{CO}_2\text{L}_2$

La question essentielle qui se pose est de reconnaître d'abord la disposition cis ou trans des ligands L par rapport au motif Rh_2Cl_2 (fig. 24 et 25). Nous disposons ici d'une étude radiocristallographique récente sur le composé $\text{Y}_2(\text{PHe}_2\Phi)$ (58). Les résultats obtenus montrent que ce composé est "cis" à l'état solide et présente les distances interatomiques suivantes :

$$[\text{Rh} - \text{Cl}]_{\text{c}} = 2,4085 \text{ \AA}$$

$$[\text{Rh} - \text{Cl}]_{\text{e}} = 2,4185 \text{ \AA}$$

$$\text{Rh} - \text{C} = 1,7975 \text{ \AA}$$

$$\text{C} - \text{O} = 1,12 \text{ \AA}$$

$$\text{Rh} - \text{L} = 2,2245 \text{ \AA}$$

$$\widehat{\text{Cl-Rh-Cl}} = 83^\circ 35'$$

$$\text{Angle des 2 plans} = 122^\circ.9$$

D'autre part, en spectrographie I.R., le composé $\text{Y}_2(\text{PMe}_2\Phi)$ présente deux bandes d'intensité peu différente à l'état solide.

Le spectre I.R. du complexe $\text{Y}_2(\text{PMe}_3)$ ayant une répartition analogue, nous pouvons admettre que les deux complexes précités ont tous deux la structure "cis" à l'état solide. En solution, les spectres des deux composés évoluent. Les intensités se différencient, et l'on admet la présence d'un phénomène d'isomérisation (58). De plus, on observe dans le cas du $\text{Y}_2(\text{PMe}_2\Phi)$ 3 bandes d'absorption I.R. (fig. 22) qui confirment cette isomérisation.

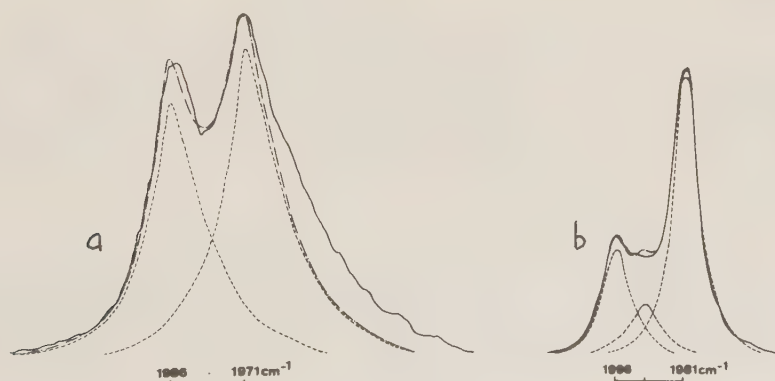


Figure 22

Spectre infra rouge du composé $\text{Y}_2(\text{PMe}_2\Phi)$

a) à l'état solide

b) en solution

Le transfert des constantes d'interactions CO calculées par BULLITT et COTTON permet, dans le cadre d'une étude limitée aux vibreurs CO, de calculer la position des deux fréquences fondamentales des dérivés cis et trans.

L'écart obtenu est en accord avec l'observation expérimentale, l'attribution retenue imposant aux vibrations CO symétriques de chacun des isomères d'être de plus haute fréquence que les vibrations anti-symétriques correspondantes. Malheureusement, pour le dérivé cis, cette dernière attribution exigerait - compte tenu de l'angle des deux vibreurs CO déterminé expérimentalement - une intensité

$$I_S > I_A$$

ce qui n'est pas vérifié.

Les profils des bandes composites ont été analysés au laboratoire (58) à l'aide d'un analyseur de courbe et le rapport des intensités évalué à

$$\frac{I_S}{I_A} = 0,78 \quad \text{pour le dérivé cis}$$

$$\frac{I_S}{I_A} = 0,47 \quad \text{pour le dérivé trans}$$

V.1.3 - Plan de travail

Nous tentons dans ce chapitre - comme cela a été dit plus haut - d'établir une description plus complète des modes normaux de vibration des molécules considérées.

Pour cela, nous mettrons en oeuvre dans une première étape un calcul vibrationnel non limité aux vibreurs CO, qui va permettre d'établir une attribution approximative des fréquences observées, tant dans $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ que dans $[\text{Rh Br}(\text{CO})_2]_2$.

Nous transférerons ensuite les constantes de forces approximatives du complexe $[\text{Rh Cl}(\text{CO})_2]_2$ dans les dérivés $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$ de symétrie C_2 et C_S .

Les VBN obtenus nous permettront :

- l'étude de l'influence du transfert du motif central propre au complexe Y_0 dans les dérivés Y_2 cis et trans
- l'examen de l'apparente incohérence entre attribution des bandes CO, valeurs approchées des constantes d'interaction, et intensités expérimentales.

V.2 - COORDONNEES INTERNES ET DE SYMETRIE

V.2.1 - Les données géométriques : structure des composés Y_0 cis Y_2 , trans Y_2

Les données radiocristallographiques des composés Y_0 et cis Y_2 ont été précisées plus haut. Elles sont donc utilisées ici tandis que les paramètres du composé trans Y_2 sont estimés (la différence entre les longueurs e et c - Tableau XLI - est supposée la même que dans les composés cis Y_2 et l'angle entre les deux plans est fixé à une valeur *identique*).

Nous avons également déterminé les coordonnées de symétrie de deux modèles notés $[cis Y_2]_s$ et $[trans Y_2]_s$ qui diffèrent des composés cis Y_2 et trans Y_2 par un motif central Rh_2Cl_2 identique à celui du complexe Y_0 (c'est-à-dire de symétrie locale C_{2v}). Les données géométriques de l'ensemble de ces complexes sont résumées TABLEAU XLI.

	Y_0	cis Y_2	$[cis Y_2]_s$	trans Y_2	$[trans Y_2]_s$
$[Rh - Cl]_c$	2,38 Å	2,4085 Å	2,38 Å	2,4085 Å	2,38 Å
$[Rh - Cl]_e$	2,38 Å	2,4185 Å	2,38 Å	2,4185 Å	2,38 Å
Rh - C	1,85 Å	1,7975 Å	1,7975 Å	1,7975 Å	1,7975 Å
C - O	1,14 Å	1,12 Å	1,12 Å	1,12 Å	1,12 Å
Rh - L		2,2245 Å	2,2245 Å	2,2245 Å	2,2245 Å
$\widehat{Cl-Rh-Cl}$	85°	83;35	85°	83;35	85°
Angle des plans	124°	122°9	124°	122°9	124°

TABLEAU XLI

Paramètres géométriques de la série des complexes di-nucléaires étudiés.

V.2.2 - Choix des coordonnées internes et de symétrie

La molécule Y_0 possède 30 fréquences fondamentales dénombrables au moyen de la théorie des groupes :

$$\Gamma = 9 A_1 + 7 A_2 + 7 B_1 + 7 B_2$$

Les coordonnées internes de la molécule sont précisées dans la figure 23.

Les coordonnées utilisées pratiquement, mélange de coordonnées internes et de symétrie, sont données dans le tableau XLII.

La molécule *cis* Y_2 possède 24 fréquences fondamentales de vibration :

$$\Gamma = 13 A' + 11 A''$$

Les coordonnées internes sont définies dans la figure 24. Les coordonnées de symétrie des molécules *cis* Y_2 et *cis* Y_2 se trouvant dans les tableaux XLIII et XLIV.

La molécule *trans* Y_2 possède, comme le *cis* Y_2 , 24 fréquences de vibration :

$$\Gamma = 13 A + 11 B$$

Ses coordonnées internes sont définies dans la figure 25, les coordonnées de symétrie des molécules *trans* Y_2 et *trans* Y_2 étant explicitées dans les tableaux XLV et XLVI.

V.3 - ATTRIBUTION ET CHAMP DE FORCES DES COMPOSES Y_0

Les spectres I.R. des composés $[RhCl(CO)_2]_2$ et $[RhBr(CO)_2]_2$ sont rapportés dans le tableau XLVII.

La mesure des fréquences est réalisée sur un spectrographe P.E. 225 de 4000 à 200 cm^{-1} et sur un interféromètre RIIC de 400 à 50 cm^{-1} dans les conditions et avec les précautions habituelles.

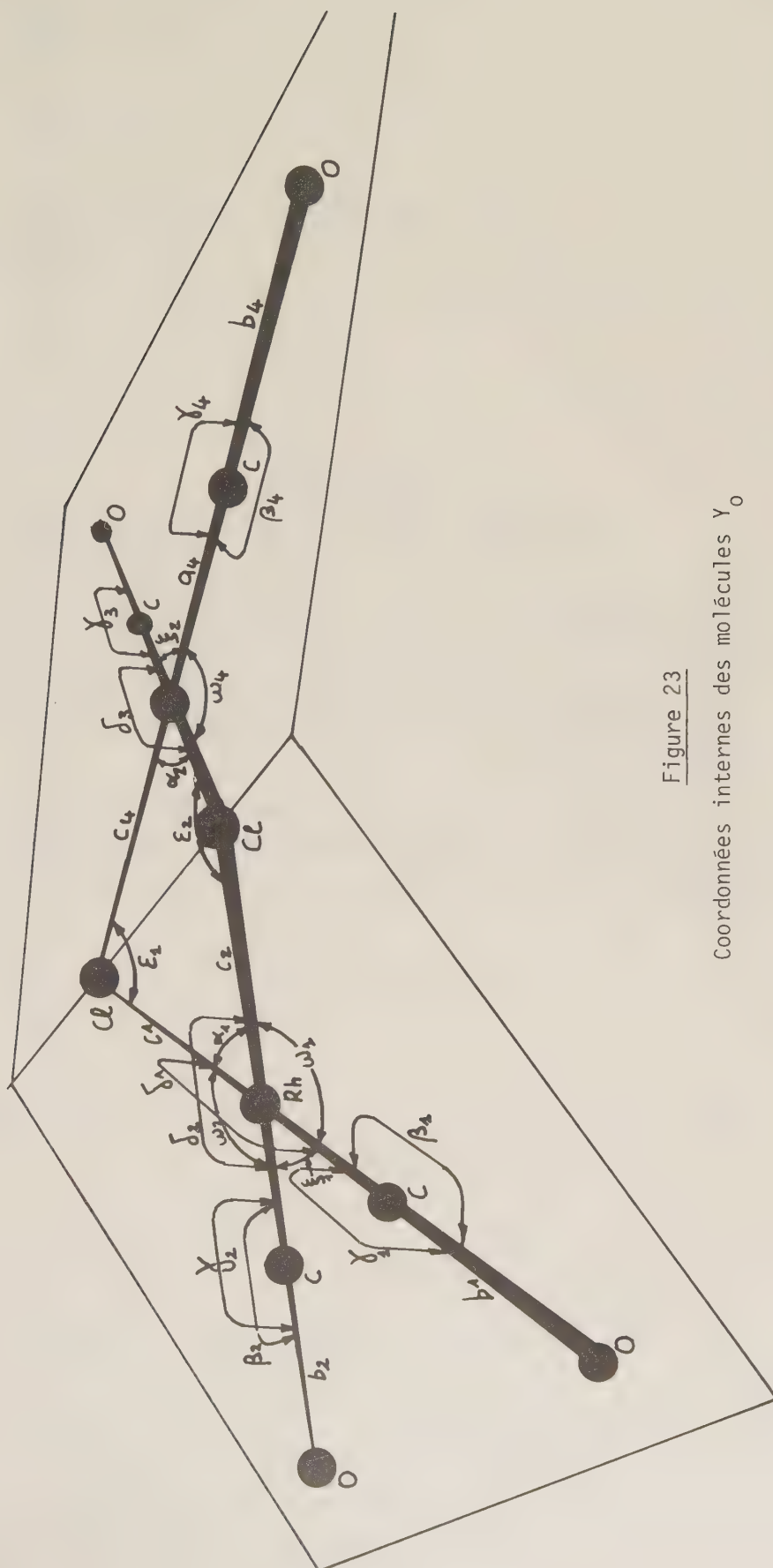


Figure 23

Coordonnées internes des molécules γ_0

TABLEAU XLII

Coordonnées internes de symétrie des molécules Y_0

- Les coordonnées de redondance sont indiquées par l'abréviation Red
- Les coordonnées internes indicées (C_1 , α_1 , ϵ_1 , etc...) représentent par convention les accroissements de ces mêmes coordonnées (ΔC_1 , $\Delta \alpha_1$, $\Delta \epsilon_1$, etc...)
- Les coordonnées internes non indicées représentent les valeurs à l'équilibre des groupes de coordonnées correspondants (c est la valeur à l'équilibre de c_1 , c_2 , c_3 ou c_4 , etc...)

$S_1 = a_1$	$S_{21}^A = c_1 + c_2 + c_3 + c_4$
$S_2 = a_2$	$S_{22}^A = \epsilon_1 + \epsilon_2$
$S_3 = a_3$	$S_{23}^A = \xi_1 + \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \omega_3 - \frac{1}{2} \omega_4$
$S_4 = a_4$	$S_{24}^A = 3\alpha_1 + 3\alpha_2 - \xi_1 - \xi_2 - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \omega_4$
$S_5 = b_1$	$S_{25}^A = c_1 - c_2 + c_3 - c_4$
$S_6 = b_2$	$S_{26}^A = \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_4$
$S_7 = b_3$	$S_{27}^B = \xi_1 - \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 + \frac{1}{2} \omega_3 + \frac{1}{2} \omega_4$
$S_8 = b_4$	$S_{28}^B = [2 \sin B] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 + \omega_4\}$
$S_9 = \beta_1$	$+ [3c \cos B] \{-c_1 - c_2 + c_3 + c_4\}$
$S_{10} = \beta_2$	$S_{29}^{B2} = [c \cos D] \{c_1 - c_2 - c_3 + c_4\} + [2 \sin D] \{-\epsilon_1 + \epsilon_2\}$
$S_{11} = \beta_3$	$S_{30}^{B2} = \omega_1 - \omega_2 - \omega_3 + \omega_4$
$S_{12} = \beta_4$	
$S_{13} = \gamma_1$	$S_{31}^A = \alpha_1 + \alpha_2 + \xi_1 + \xi_2 + \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4$
$S_{14} = \gamma_2$	$S_{32}^B = \alpha_1 - \alpha_2 + \xi_1 - \xi_2 + \omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - \omega_4$
$S_{15} = \gamma_3$	$\text{Red} \left\{ S_{33}^B = [c \cos B] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 - \omega_2 + \omega_3 + \omega_4\} \right.$
$S_{16} = \gamma_4$	$\left. + [4 \sin B] \{c_1 + c_2 - c_3 - c_4\} \right.$
$S_{17} = \delta_1$	$S_{34}^{B2} = [c \cos D] \{\epsilon_1 - \epsilon_2\} + [\sin D] \{c_1 - c_2 - c_3 + c_4\}$
$S_{18} = \delta_2$	
$S_{19} = \delta_3$	$B = \alpha/2$
$S_{20} = \delta_4$	$D = \epsilon/2$

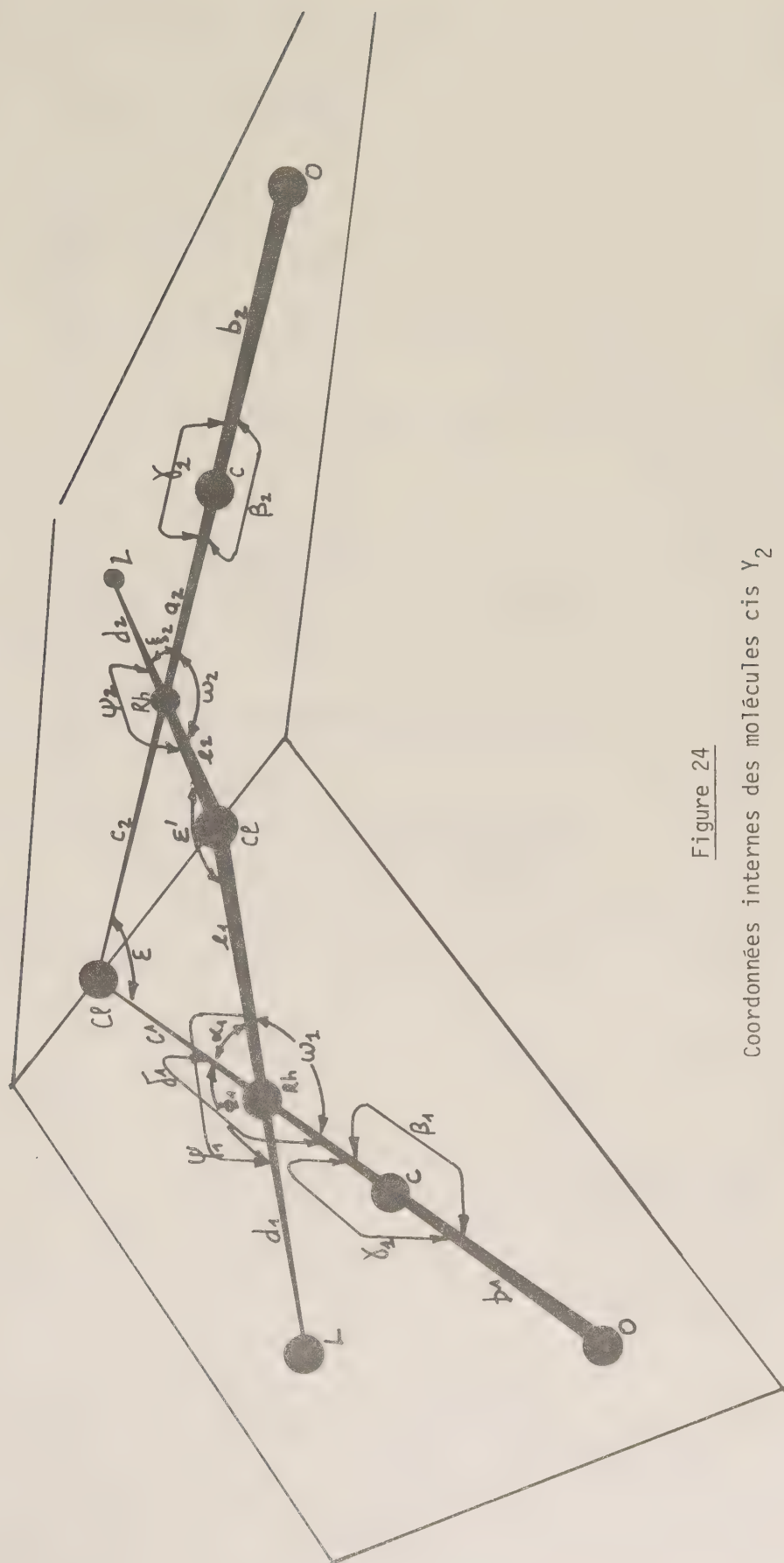


Figure 24

Coordonnées internes des molécules cis Y_2

TABLEAU XLIII

Coordonnées internes de symétrie des molécules $\left[\text{cis } \gamma_2 \right]_s$

- ϵ_e et ϵ'_e sont les valeurs à l'équilibre des coordonnées internes ϵ et ϵ' .
- Les autres conventions d'écriture sont identiques à celles du tableau XLII

$S_1 = a_1$	$S_{15}^{A'} = c_1 + c_2 + e_1 + e_2$
$S_2 = a_2$	$S_{16}^{A'} = \epsilon + \epsilon'$
$S_3 = b_1$	$S_{17}^{A'} = \xi_1 + \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{1}{2} \phi_2$
$S_4 = b_2$	$S_{18}^{A'} = 3\alpha_1 + 3\alpha_2 - \xi_1 - \xi_2 - \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_5 = d_1$	$S_{19}^{A'} = [c \cos D] \{c_1 + c_2 - e_1 - e_2\} + [2 \sin D] \{-\epsilon + \epsilon'\}$
$S_6 = d_2$	$S_{20}^{A'} = \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_7 = \beta_1$	$S_{21}^{A''} = c_1 - c_2 - e_1 + e_2$
$S_8 = \beta_2$	$S_{22}^{A''} = \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 + \phi_2$
$S_9 = \gamma_1$	$S_{23}^{A''} = \xi_1 - \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{2} \phi_2$
$S_{10} = \gamma_2$	$S_{24}^{A''} = [2 \sin B] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\}$
$S_{11} = \delta_1$	$+ [3 c \cos B] \{-c_1 + c_2 - e_1 + e_2\}$
$S_{12} = \delta_2$	$\text{Red} \left\{ \begin{aligned} S_{25}^{A'} &= \alpha_1 + \alpha_2 + \xi_1 + \xi_2 + \omega_1 + \omega_2 + \phi_1 + \phi_2 \\ S_{26}^{A'} &= [c \cos D] \{\epsilon - \epsilon'\} + [\sin D] \{c_1 + c_2 - e_1 - e_2\} \\ S_{27}^{A''} &= \alpha_1 - \alpha_2 + \xi_1 - \xi_2 + \omega_1 - \omega_2 + \phi_1 - \phi_2 \\ S_{28}^{A''} &= [c \cos B] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\} \\ &\quad + [4 \sin B] \{c_1 - c_2 + e_1 - e_2\} \end{aligned} \right.$
$S_{13} = \psi_1$	
$S_{14} = \psi_2$	
	$B = \alpha/2$
	$D = \epsilon_e/2 = \epsilon'_e/2$

TABLEAU XLIV

Coordonnées internes de symétrie des molécules cis Y_2

- Mêmes conventions d'écriture que le Tableau XLIII

$S_1 = a_1$	$S_{15}^{A'} = [e(1 - \cos \epsilon'_e)] \{c_1 + c_2\} + [c(1 - \cos \epsilon)] \{e_1 + e_2\}$
$S_2 = a_2$	$S_{16}^{A'} = [e^2 \sin \epsilon'_e] \epsilon + [c^2 \sin \epsilon] \epsilon'$
$S_3 = b_1$	$S_{17}^{A'} = \xi_1 + \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{1}{2} \phi_2$
$S_4 = b_2$	$S_{18}^{A'} = 3\alpha_1 + 3\alpha_2 - \xi_1 - \xi_2 - \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_5 = d_1$	$S_{19}^{A'} = K_1 [c(1 - \cos \epsilon_e)] \{c_1 + c_2\} - K_1 [e(1 - \cos \epsilon'_e)] \{e_1 + e_2\}$
$S_6 = d_2$	$- K_2 [c^2 \sin \epsilon_e] \epsilon + K_2 [e^2 \sin \epsilon'_e] \epsilon'$
$S_7 = \beta_1$	$S_{20}^{A'} = \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_8 = \beta_2$	$S_{21}^{A''} = [e - c \cos \alpha] \{c_1 - c_2\} - [c - e \cos \alpha] \{e_1 - e_2\}$
$S_9 = \gamma_1$	$S_{22}^{A''} = \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 + \phi_2$
$S_{10} = \gamma_2$	$S_{23}^{A''} = \xi_1 - \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{2} \phi_2$
$S_{11} = \delta_1$	$S_{24}^{A''} = K_3 [3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2] - K_4$
$S_{12} = \delta_2$	$[c - e \cos \alpha] \{c_1 - c_2\} - K_4 [e - c \cos \alpha] \{e_1 - e_2\}$
$S_{13} = \psi_1$	$S_{25}^{A'} = \alpha_1 + \alpha_2 + \xi_1 + \xi_2 + \omega_1 + \omega_2 + \phi_1 + \phi_2$
$S_{14} = \psi_2$	$S_{26}^{A'} = [c^2 \sin \epsilon_e] \epsilon - [e^2 \sin \epsilon'_e] \epsilon' + [c(1 - \cos \epsilon_e)] \{c_1 + c_2\}$
	$- [e(1 - \cos \epsilon'_e)] \{e_1 + e_2\}$
	$S_{27}^{A''} = \alpha_1 - \alpha_2 + \xi_1 - \xi_2 + \omega_1 - \omega_2 + \phi_1 - \phi_2$
	$S_{28}^{A''} = K_4 \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\}$
	$+ 4 [c - e \cos \alpha] \{c_1 - c_2\} + 4 [e - c \cos \alpha] \{e_1 - e_2\}$
Avec $K_1 = c^4 \sin^2 \epsilon_e + e^4 \sin^2 \epsilon'_e$ $K_2 = 2 c^2 (1 - \cos \epsilon_e)^2 + 2 e^2 (1 - \cos \epsilon'_e)^2$ $K_3 = (c - e \cos \alpha)^2 + (e - c \cos \alpha)^2$ $K_4 = 3 e c \sin \alpha$	

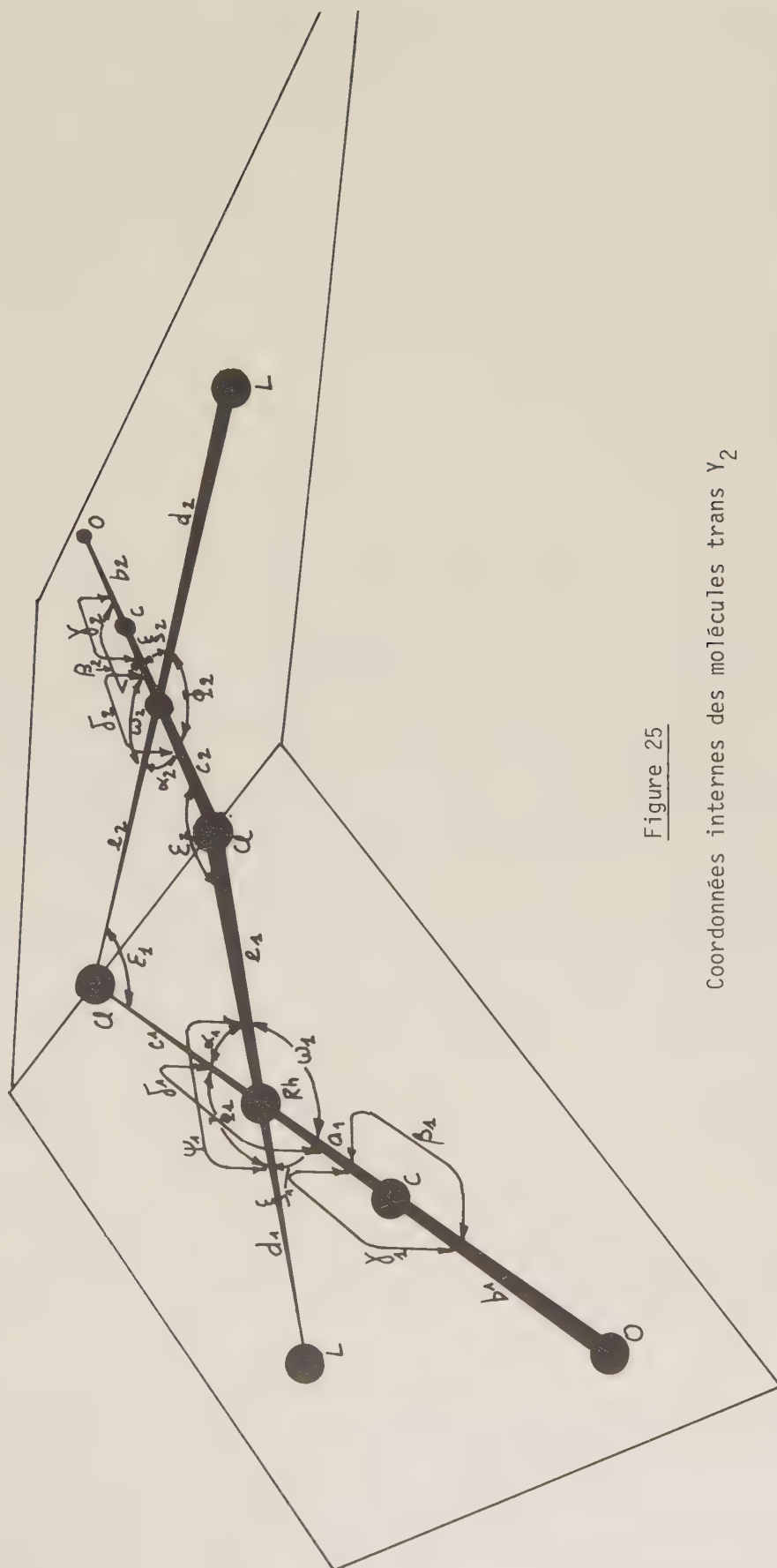


Figure 25

Coordonnées internes des molécules trans Y_2

TABLEAU XLV

Coordonnées internes de symétrie des molécules $\left[\text{trans } Y_2 \right]_s$

- Mêmes conventions d'écriture que le tableau XLII

$S_1 = a_1$	$S_{15}^A = c_1 + c_2 + e_1 + e_2$
$S_2 = a_2$	$S_{16}^A = \epsilon_1 + \epsilon_2$
$S_3 = b_1$	$S_{17}^A = \xi_1 + \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{1}{2} \phi_2$
$S_4 = b_2$	$S_{18}^A = 3 \alpha_1 + 3 \alpha_2 - \xi_1 - \xi_2 - \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_5 = d_1$	$S_{19}^A = c_1 + c_2 - e_1 - e_2$
$S_6 = d_2$	$S_{20}^A = \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_7 = \beta_1$	$S_{21}^B = \xi_1 - \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{2} \phi_2$
$S_8 = \beta_2$	$S_{22}^B = [2 \sin B] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\}$
$S_9 = \gamma_1$	$+ [3 c \cos B] \{-c_1 + c_2 - e_1 + e_2\}$
$S_{10} = \gamma_2$	$S_{23}^B = [c \cos D] \{c_1 - c_2 - e_1 + e_2\} + [2 \sin D] \{-\epsilon_1 + \epsilon_2\}$
$S_{11} = \delta_1$	$S_{24}^B = \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 + \phi_2$
$S_{12} = \delta_2$	$\left\{ \begin{aligned} S_{25}^A &= \alpha_1 + \alpha_2 + \xi_1 + \xi_2 + \omega_1 + \omega_2 + \phi_1 + \phi_2 \\ S_{26}^A &= \alpha_1 - \alpha_2 + \xi_1 - \xi_2 + \omega_1 - \omega_2 + \phi_1 - \phi_2 \\ S_{27}^B &= [c \cos B] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\} \\ &\quad + [4 \sin B] \{c_1 - c_2 + e_1 - e_2\} \\ S_{28}^B &= [c \cos D] \{\epsilon_1 - \epsilon_2\} + [\sin D] \{c_1 - c_2 - e_1 + e_2\} \end{aligned} \right.$
$S_{13} = \psi_1$	
$S_{14} = \psi_2$	
	$B = \alpha/2$ $D = \epsilon/2$

TABLEAU XLVI

Coordonnées internes de symétrie des molécules trans Y_2

- Mêmes conventions d'écriture que le tableau XLII

$$K_1 = (e - c \cos \alpha)(e - \cos \epsilon) - (c - e \cos \alpha)(c - e \cos \epsilon)$$

$$K_2 = 3(c e \sin \alpha)^2 + 4(e - c \cos \alpha)^2 + 4(c - e \cos \alpha)^2$$

$$K_3 = K_2 (e c \sin \epsilon)$$

$$K_4 = 12(c e \sin \alpha)^2 K_1^2 + (4(c-e \cos \alpha)K_1 + K_2(c-e \cos \epsilon))^2 \\ + (4(e-c \cos \alpha)K_1 - (e-c \cos \epsilon)K_2)^2$$

$$K_5 = ((c-e \cos \alpha)(e-c \cos \epsilon) + (e-c \cos \alpha)(c-e \cos \epsilon)) / (c e \sin \alpha)$$

$S_1 = a_1$	$S_{15}^A = c_1 + c_2 + e_1 + e_2$
$S_2 = a_2$	$S_{16}^A = \xi_1 + \xi_2$
$S_3 = b_1$	$S_{17}^A = \xi_1 + \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 - \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 - \frac{1}{2} \phi_2$
$S_4 = b_2$	$S_{18}^A = 3\alpha_1 + 3\alpha_2 - \xi_1 - \xi_2 - \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_5 = d_1$	$S_{19}^A = c_1 + c_2 - e_1 - e_2$
$S_6 = d_2$	$S_{20}^A = \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 - \phi_2$
$S_7 = \beta_1$	$S_{21}^B = \xi_1 - \xi_2 - \frac{1}{2} \omega_1 + \frac{1}{2} \omega_2 - \frac{1}{2} \phi_1 + \frac{1}{2} \phi_2$
$S_8 = \beta_2$	$S_{22}^B = K_5 \{ \alpha_1 - \alpha_2 - \frac{1}{3} \xi_1 + \frac{1}{3} \xi_2 - \frac{1}{3} \omega_1 + \frac{1}{3} \omega_2 - \frac{1}{3} \phi_1 + \frac{1}{3} \phi_2 \}$
$S_9 = \gamma_1$	$+ [e - c \cos \epsilon] \{-c_1 + c_2\} + [c - e \cos \epsilon] \{-e_1 + e_2\}$
$S_{10} = \gamma_2$	$S_{23}^B = [K_1 K_3 e c \sin \alpha] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\}$
$S_{11} = \delta_1$	$+ [K_3(4(c-e \cos \alpha)K_1 + (c-e \cos \epsilon)K_2)] \{c_1 - c_2\}$
$S_{12} = \delta_2$	$+ [K_3(4(e-c \cos \alpha)K_1 - (e-c \cos \epsilon)K_2)] \{e_1 - e_2\} - K_4\{\epsilon_1 - \epsilon_2\}$
$S_{13} = \psi_1$	$S_{24}^B = \omega_1 - \omega_2 - \phi_1 + \phi_2$
$S_{14} = \psi_2$	Red { $S_{25}^A = \alpha_1 + \alpha_2 + \xi_1 + \xi_2 + \omega_1 + \omega_2 + \phi_1 + \phi_2$ $S_{26}^B = \alpha_1 - \alpha_2 + \xi_1 - \xi_2 + \omega_1 - \omega_2 + \phi_1 - \phi_2$ $S_{27}^B = [c e \sin \alpha] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\}$ $+ [4(c - e \cos \alpha)] \{c_1 - c_2\} + 4 [e - c \cos \alpha] \{e_1 - e_2\}$ $S_{28}^B = [K_1(e c \sin \alpha)] \{3\alpha_1 - 3\alpha_2 - \xi_1 + \xi_2 - \omega_1 + \omega_2 - \phi_1 + \phi_2\}$ $+ [4 K_1(c - e \cos \alpha) + K_2 (c - e \cos \epsilon)] \{c_1 - c_2\}$ $+ [4 K_1(e - c \cos \alpha) - K_2 (e - c \cos \epsilon)] \{e_1 - e_2\} + [K_2(c e \sin \epsilon)]$ $\{\epsilon_1 - \epsilon_2\}$

$[\text{Rh Cl}(\text{CO})_2]_2$	$[\text{Rh Br}(\text{CO})_2]_2$
2105 F	2102 F
2089 T.F.	2086 T.F.
2034 T.F.	2032 T.F.
610 T.F.	604 T.F.
530 tf	478 T.F.
515 tf	471 ép
485 ép	438 f
478 T.F.	220 ép
470 ép	210 ép
436 f	186 F
305 F	118 ép
280 F	107 m
156 F	85 m
124 m	64 tf
112 m	47 f
96 f	
58 f	
38 f	

TABLEAU XLVII

Fréquences I.R. des composés $[\text{Rh Cl}(\text{CO})_2]_2$ et $[\text{Rh Br}(\text{CO})_2]_2$

V.3.1 - Attributions de la zone 2200-400 cm⁻¹

On peut utiliser le concept de "dipole oscillant", aussi bien dans le cas des vibreurs CO que dans celui des MC pour attribuer les fréquences situées dans cette zone.

Du point de vue quantitatif, BULLITT et COTTON ayant ainsi calculé les interactions

$$F_{CO-C'O'}^g = 0,54 \text{ md/\AA}^{\circ}$$

$$F_{CO-C'O'}^C = 0,08 \text{ md/\AA}^{\circ}$$

$$F_{CO-C'O'}^t = 0,06 \text{ md/\AA}^{\circ}$$

On peut classer les fréquences CO dans l'ordre

$$\nu_{CO}^{A_1} > \nu_{CO}^{B_1} > \nu_{CO}^{B_2} > \nu_{CO}^{A_2}$$

De façon plus qualitative, il est facile de prévoir les intensités des vibrations situées dans la zone 600 - 400 cm⁻¹, ainsi que leurs positions approximatives.

V.3.2 - Attribution de la zone 400 - 40 cm⁻¹

Le fait que beaucoup de vibrations ne sont pas "pures" - ainsi que la présence de relations de redondance - interdit dans cette zone l'utilisation de raisonnements simplifiés.

Nous avons été conduits à utiliser de façon intensive le programme VBN mis en oeuvre à partir de constantes de forces estimées de la façon la meilleure possible.

A partir d'un VBN approximatif ainsi mis au point dans le cas de $[RhCl(CO)_2]_2$, il est possible de calculer les déplacements de fréquences entraînés par la substitution du Chlore par le Brome (fig. 26).

Cette remarque, basée sur l'idée qu'il existe sans doute peu de différence entre les constantes de forces de $[RhCl(CO)_2]_2$ et celles de

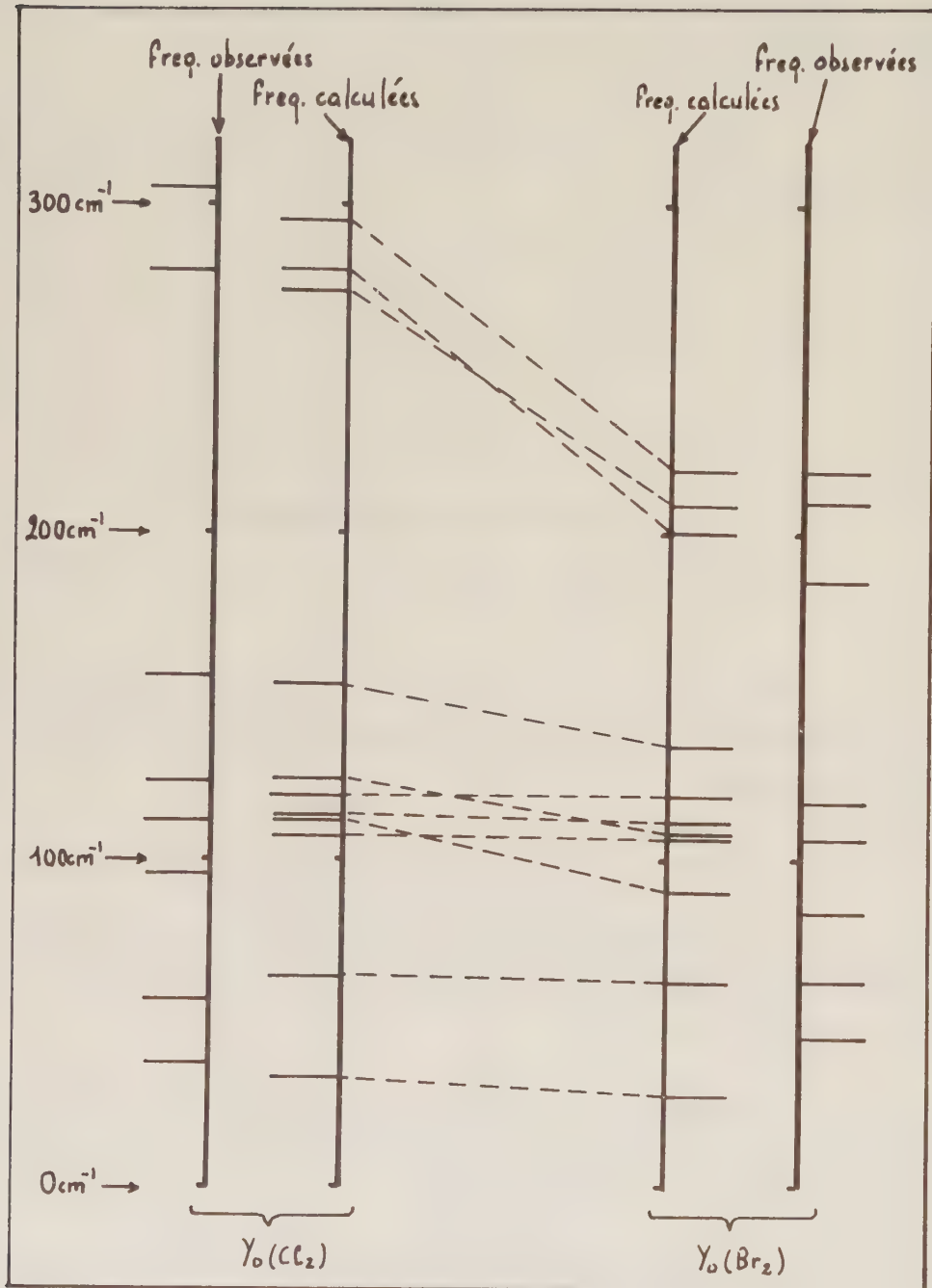


Figure 26
Déplacements des fréquences au passage
de $Y_0(Cl_2)$ à $Y_0(Br_2)$

1	F_{M-C}	2,91
2	F_{C-O}	16,11
3	$F_{M-C-O \beta}$	0,73
4	$F_{M-C-O \gamma}$	0,78
5	$F_{C-M-Cl\delta}$	0,51
6	F_{21}^{A1}	0,99
7	F_{22}^{A1}	0,50
8	F_{23}^{A1}	0,52
9	F_{24}^{A1}	0,50
10	F_{25}^{A2}	1,13
11	F_{26}^{A2}	0,50
12	F_{27}^{B1}	0,48
13	F_{28}^{B1}	1,03
14	F_{29}^{B2}	1,08
15	F_{30}^{B2}	0,28
16	$F_{CO-C'O'}^G$	0,54
17	$F_{CO-C'O'}^C$	0,08
18	$F_{CO-C'O'}^t$	0,06
19	$F_{MCO-MCO \gamma}$	0,10
20	$F_{MCO-MCO \beta}$	0,10
21	$F_{MC-MC'}^G$	0,20

TABLEAU XLVIII
Constantes de forces du dérivé Y_0

Les constantes de forces relatives à des vibreurs participant aux relations de redondance, sont désignées au moyen de la convention suivante : l'exposant représente l'espèce de symétrie considérée tandis que l'indice précise le numéro de la coordonnée symétrique envisagée.

TABLEAU XLIX

Fréquences calculées et distribution d'énergie
potentielle (D.E.P.) du composé $[\text{Rh Cl}(\text{CO})_2]_2$

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.		
2105	2104	A_1	90 CO		
2089	2087	B_1	91 CO		
2034	2023	B_2	97 CO		
-	2021	A_2	97 CO		
610	605	A_1	72 MCO β	16 $V_{23,23}$	
610	601	B_1	73 MCO β	15 $V_{27,27}$	
-	595	A_1	82 MCO γ	11 MCO γ ; MCO γ	
-	594	B_1	83 MCO γ	11 MCO γ ; MCO γ	
515	516	B_2	107 MCO γ	- 14 MCO γ ; MCO γ	
-	516	A_2	107 MCO γ	- 14 MCO γ ; MCO γ	
-	509	A_2	97 MCO β	- 13 MCO β ; MCO β	
478	501	B_2	98 MCO β	- 13 MCO β ; MCO β	
478	485	B_1	81 MC		
485	483	A_1	83 MC		
436	444	B_2	85 MC	13 MCO β	
-	441	A_2	90 MC		
305	303	B_2	89 $V_{29,29}$		
280	279	B_1	92 $V_{28,28}$		
280	279	A_1	81 $V_{21,21}$		
-	246	A_2	93 $V_{25,25}$		
156	156	A_1	63 CM-C1 δ	22 $V_{24,24}$	
124	125	A_1	51 $V_{24,24}$	26 $V_{22,22}$	10 $V_{21,21}$
124	121	B_1	78 CM-C1 δ	11 $V_{27,27}$	
112	112	B_1	13 CM-C1 δ	74 $V_{27,27}$	11 MCO β
-	110	A_1	11 MCO β	71 $V_{23,23}$	
96	107	B_2	72 CM-C1 δ	22 $V_{30,30}$	
-	106	A_2	86 $V_{26,26}$		
-	66	A_2	87 CM-C1 δ		
58	56	B_2	20 CM-C1 δ	71 $V_{30,30}$	
38	32	A_1	13 CM-C1 δ	64 $V_{22,22}$	21 $V_{24,24}$

Fréquence observée	Fréquence calculée		D.E.P.			
2102	2104	A ₁	90 CO			
2086	2087	B ₁	91 CO			
2032	2023	B ₂	97 CO			
-	2021	A ₂	97 CO			
604	605	A ₁	72 MCO β	16 V _{23,23}		
604	601	B ₁	73 MCO β	15 V _{27,27}		
-	595	A ₁	83 MCO γ	11 MCO γ ; MCO γ		
-	594	B ₁	83 MCO γ	11 MCO γ ; MCO γ		
-	516	B ₂	107 MCO γ	- 14 MCO γ ; MCO γ		
-	516	A ₂	107 MCO γ	- 14 MCO γ ; MCO γ		
-	509	A ₂	97 MCO β	- 13 MCO β ; MCO β		
-	500	B ₂	100 MCO β	- 14 MCO β ; MCO β		
478	484	B ₁	82 MC			
471	483	A ₁	83 MC			
438	442	B ₂	89 MC	11 MCO β		
-	440	A ₂	91 MC			
220	225	B ₂	91 V _{29,29}			
210	212	B ₁	94 V _{28,28}			
186	200	A ₁	86 V _{21,21}			
-	184	A ₂	95 V _{25,25}			
-	137	A ₁	71 CM Br δ	11 V _{22,22}		
118	121	B ₁	83 CM Br δ			
107	111	B ₁	78 V _{27,27}	11 MCO β		
107	110	A ₁	64 V _{23,23}	10 MCO β		10 V _{24,24}
-	108	A ₁	63 V _{24,24}	20 V _{22,22}		
-	99	A ₂	86 V _{26,26}			
85	87	B ₂	77 CM Br δ	17 V _{30,30}		
-	66	A ₂	86 CM Br δ			
47	55	B ₂	16 CM Br δ	74 V _{30,30}		
-	28	A ₁	10 CM Br δ	63 V _{22,22}		26 V _{24,24}

TABLEAU L

Fréquences calculées et distribution d'énergie
potentielle (D.E.P.) du composé $[\text{Rh Br}(\text{CO})_2]_2$

$[\text{Rh Br}(\text{CO})_2]_2$, permet de proposer une attribution raisonnable des fréquences de cette zone $400-40 \text{ cm}^{-1}$. Il est en effet possible, en considérant la distribution d'énergie potentielle, de relier les modes homologues de vibration des deux composés γ_0 (Br) et γ_0 (Cl) et de tracer les filiations entre leurs fréquences estimées (fig. 26). Les fréquences effectivement observées dans les deux complexes montrent, au passage de l'un à l'autre, des changements correspondants et peuvent être attribuées avec une bonne sécurité et de toute façon dans la limite des exigences de l'étude expérimentale.

V.3.3 - Champ de forces des complexes $[\text{Rh Cl}(\text{CO})_2]_2$ et $[\text{Rh Br}(\text{CO})_2]_2$

L'ajustement des VBN approximatifs aux fréquences observées permet d'obtenir un champ de forces grossièrement approché et surtout une description des modes normaux de ces molécules (Tableaux XLVIII, XLIX et L).

V.4 - MODES NORMAUX DES COMPLEXES $\text{cis } \gamma_2$, $[\text{cis } \gamma_2]_3$, $\text{trans } \gamma_2$, $[\text{trans } \gamma_2]_3$

Le transfert pur et simple des constantes de forces caractéristiques du complexe γ_0 - transfert nécessité par l'absence de toute donnée isotopique ou Raman - permet d'obtenir les fréquences et D.E.P. des complexes $\text{cis } \gamma_2$, $[\text{cis } \gamma_2]_3$, $\text{trans } \gamma_2$, $[\text{trans } \gamma_2]_3$ (Tableaux LI et LII).

Nous pouvons remarquer que l'utilisation d'un motif central identique à celui du complexe γ_0 modifie les fréquences des complexes $\text{cis } \gamma_2$ et $\text{trans } \gamma_2$ de façon négligeable ($\Delta\nu < 1,5 \text{ cm}^{-1}$).

V.5 - ATTRIBUTION DES FREQUENCES D'EXTENSION CO SYMETRIQUES ET ANTISYMETRIQUES DANS LES COMPOSES $\text{cis } \gamma_2$ ET $\text{trans } \gamma_2$

V.5.1 - Position du problème

a) L'hypothèse d'une interaction dipole-dipole rendant compte exclusivement des interactions CO permet dans le composé γ_0 , le calcul des valeurs de $F_{\text{CO-C'O}'}^g$, $F_{\text{CO,C'O}'}^c$ et $F_{\text{CO-C'O}'}^t$: or, si nous transférons les valeurs obtenues dans les complexes $\text{cis } \gamma_2$ et $\text{trans } \gamma_2$ nous aboutissons à la conclusion : $\nu_{\text{CO}}^e > \nu_{\text{CO}}^a$ dans les deux cas.

TABLEAU LI

Fréquences calculées et distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) des composés $\text{cis } \gamma_2$ et $[\text{cis } \gamma_2]_s$ de formule $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$

- L'écriture $V_{x,x}$ désigne le terme diagonal d'énergie potentielle relatif à la coordonnée symétrique de numéro x .
- Pour la quasi totalité des modes de vibration, la distribution d'énergie potentielle est inchangée lors du passage du composé $\text{cis } \gamma_2$ à $[\text{cis } \gamma_2]_s$. La D.E.P. n'est donc précisée que pour ce dernier cas.

cis γ_2	[cis γ_2] _S		D.E.P.		
2063,6	2063,6	A'	93 CO		
2054,0	2054,0	A''	94 CO		
568,4	568,5	A'	93 MCO γ		
568,1	568,1	A''	93 MCO γ		
566,7	566,7	A''	87 MCO β		
565,1	565,1	A'	87 MCO β		
468,5	468,4	A'	89 MC		
468,3	468,4	A''	89 MC		
332,4	333,8	A'	55 V _{19,19}	31 ML	
321,9	322,5	A''	47 ML	41 V _{24,24}	
287,1	288	A'	54 V _{15,15}	25 V _{19,19}	
261,1	261,3	A''	42 V _{24,24}	39 V _{21,21}	13 ML
249,4	250,4	A'	54 ML	17 V _{15,15}	13 V _{19,19}
226,5	226,2	A''	46 V _{21,21}	36 ML	10 V _{24,24}
156,1	157,3	A'	35 LMC1 ψ	34 CMC1 δ	19 V _{18,18}
121,7	122,3	A''	50 CMC1 δ	40 LMC1 ψ	
116,8	117,8	A'	50 V _{18,18}	22 V _{16,16}	11 V _{15,15}
105,4	106,1	A'	30 CMC1 δ	27 V _{17,17}	19 V _{20,20}
105,7	105,9	A''	67 V _{23,23}	17 V _{22,22}	11 MCO β
99,9	100,3	A'	51 V _{17,17}	30 LMC1 ψ	
98,9	99,2	A''	70 V _{22,22}	20 V _{23,23}	
58,3	58,3	A''	51 LMC1 ψ	40 CMC1 δ	
50,8	50,4	A'	69 V _{20,20}	14 CMC1 δ	
27,7	27,4	A'	63 V _{16,16}	19 V _{18,18}	11 LMC1 ψ

TABLEAU LII

Fréquences calculées et distribution d'énergie potentielle
(D.E.P.) des composés trans γ_2 et $[\text{trans } \gamma_2]_S$ de formule
 $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_2$

- L'écriture $V_{x,x}$ désigne le terme diagonal d'énergie potentielle relatif à la coordonnée symétrique de numéro x (voir tableaux XLV et XLVI)
- Pour la quasi totalité des modes de vibration, la distribution de l'énergie potentielle est inchangée lors du passage du composé trans γ_2 à $[\text{trans } \gamma_2]_S$; la D.E.P. n'est donc précisée que pour ce dernier cas.

trans Y_2	[trans Y_2] _S		D.E.P.		
2062,4	2062,4	A	94 CO		
2055,2	2055,2	B	94 CO		
569,0	569,1	A	86 MCO β		
568,3	568,3	A	93 MCO γ		
568,2	568,2	B	93 MCO γ		
562,8	562,8	B	88 MCO β		
469,4	469,5	B	88 MC		
467,3	467,2	A	90 MC		
336,9	338,4	B	45 $V_{23,23}$	32 ML	18 $V_{22,22}$
313,1	313,2	A	53 ML	31 $V_{15,15}$	
291,1	292,3	B	46 $V_{22,22}$	39 $V_{23,23}$	
268,3	269,5	A	48 $V_{15,15}$	20 $V_{19,19}$	14 ML
236,6	237,1	B	59 ML	29 $V_{22,22}$	
232,3	231,6	A	62 $V_{19,19}$	25 ML	
156,0	157,3	A	34 CMC1 δ	34 LMC1 ψ	19 $V_{18,18}$
121,5	122,1	B	49 CMC1 δ	40 LMC1 ψ	
118,7	119,8	A	45 $V_{18,18}$	21 $V_{16,16}$	12 $V_{20,20}$
105,1	105,5	B	54 $V_{21,21}$	21 LMC1 ψ	12 $V_{24,24}$
105,3	105,5	A	54 $V_{17,17}$	25 $V_{20,20}$	
102,9	103,9	B	32 $V_{21,21}$	29 CMC1 δ	24 LMC1 ψ
94,8	94,7	A	50 $V_{20,20}$	26 $V_{17,17}$	
58,7	58,7	A	44 CMC1 δ	43 LMC1 ψ	
50,1	49,8	B	71 $V_{24,24}$	13 LMC1 ψ	
27,9	27,5	A	64 $V_{16,16}$	19 $V_{18,18}$	

b) L'assimilation des vibreurs CO à des dipôles permet d'autre part le calcul de l'intensité des bandes d'extension CO lorsqu'on connaît l'angle des vibreurs.

Ici, nous prévoyons pour cis Y₂ $I_S > I_A$

trans Y₂ $I_S < I_A$

Or, nous constatons que la bande de plus haute fréquence est moins intense que l'autre bande, dans les deux complexes.

Il y a donc apparemment incohérence entre l'attribution imposée par a) et l'intensité entraînée par b).

V.5.2 - Recherche d'une solution

L'utilisation du VBN appliqué aux deux complexes cis Y₂ et trans Y₂ nous a permis de tenter un renversement d'attribution CO dans le cas du premier, en introduisant successivement des interactions raisonnables permettant de coupler les vibreurs CO par l'intermédiaire du cycle central.

Dans aucun de nos essais, il n'a été possible d'obtenir un quelconque renversement d'attribution dans le dérivé cis Y₂.

D'ailleurs, l'examen de la matrice JZ - caractérisant la possibilité d'action de chacune des constantes de forces sur les fréquences - montre qu'il n'est possible d'envisager ce changement d'attribution qu'en changeant fortement les valeurs relatives des constantes de forces $F_{CO-C'O}^C$ et $F_{CO-C'O}^t$.

V.6 - CONCLUSION

Au cours de ce chapitre consacré à l'étude des complexes Y₀, cis Y₂ et trans Y₂, nous avons pu proposer une attribution approximative des fréquences des molécules $[Rh Cl(CO)_2]_2$ et $[Rh Br(CO)_2]_2$. Un champ de force raisonnable permet de décrire les modes normaux de vibration de ces composés ; par transfert des constantes de forces du Y₀ au cas des cis Y₂ (PMe₃) et trans Y₂ (PMe₃), les modes de vibration des composés disubstitués sont eux aussi décrits.

- On montre ainsi que l'utilisation d'un motif Rh_2Cl_2 de symétrie C_2 directement transféré des complexes Y_0 n'a pas d'influence notable sur les fréquences de vibration des complexes cis Y_2 et trans Y_2 de symétrie plus faible.

- On montre enfin qu'il n'est pas possible d'envisager un changement d'attribution des deux bandes CO dans le composé cis Y_0 , par un effet de couplage mécanique ou électronique de vibreurs autres que CO.

Le modèle d'une interaction dipole-dipole rendant compte exclusivement des interactions entre vibreurs CO ne paraît donc pas devoir être retenu dans le cas des vibrations CO non corrigées d'anharmonicité des complexes cis Y_2 et trans Y_2 . Un tel résultat est en accord avec les remarques analogues faites dans les complexes mono-nucléaires des hexacarbonyles.

Comme dans ce cas, par contre, on peut espérer que ce modèle se révélera compatible avec l'utilisation de fréquences corrigées d'anharmonicité, ce qui lui conserverait un sens physique.

CONCLUSION

=====

Nous avons étudié, au cours de ce travail, divers complexes carbonyle mono et dinucléaires.

L'étude des hexacarbonyles fondus nous a permis, par la seule utilisation de la spectrographie Raman - et grâce à la mise au point d'un programme d'attribution automatique - de calculer toutes les fréquences fondamentales actives en infrarouge ou totalement inactives, valables dans l'état physique considéré.

L'analyse des molécules $M(CO)_5L$ ($M = Cr, Mo, W$; $L = PH_3, CN-CH_3$) a fourni les valeurs de la constante de force métal-ligand, la possibilité de paramétrer les effets de directivité des deux ligands envisagés, ainsi que la description des modes normaux de vibration des molécules considérées.

Dans le cas des complexes dinucléaires, l'impossibilité expérimentale d'obtenir, d'une part des données Raman et d'autre part l'attribution des harmoniques des fréquences d'extension CO, ont limité l'étude à l'analyse préliminaire des modes normaux. Cette étude conduit toutefois à l'attribution de la plupart des fréquences fondamentales du composé Y_0 ; par ailleurs, on montre que le modèle "dipolaire" ne permet pas le calcul des constantes d'interactions entre vibrateurs CO lorsque l'on utilise des fréquences de vibration non corrigées d'anharmonicité.

ANNEXE : PREPARATION DES ECHANTILLONS UTILISES

1 - $M(CO)_6$

L'instabilité thermique et photochimique des échantillons de carbonyle imposait que l'on maintienne au-dessus du liquide une atmosphère d'oxyde de carbone, afin de s'opposer à la décomposition du complexe.

Les tubes échantillons (Fig. 27) ont donc été réalisés en tube Pyrex, type pression, dans des dimensions susceptibles de résister à des pressions de l'ordre de 50 kg/cm². Pour réaliser à l'intérieur des tubes cette atmosphère d'oxyde de carbone sous pression, on a utilisé l'artifice suivant : après la mise en place des cristaux d'hexacarbonyle en C dans le tube, on dispose dans la partie supérieure de celui-ci, en D, un tampon de laine de verre qui permet d'isoler de l'échantillon un petit cristal du même complexe (E). La masse de ce cristal est déterminée afin de fournir par décomposition thermique une quantité d'oxyde de carbone correspondant à une élévation de pression de quelques 20 kg/cm² dans le volume disponible du tube.

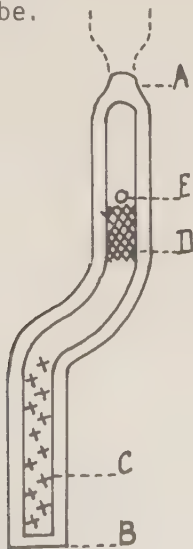


Figure 27

Après plusieurs cycles d'évacuation sous vide (l'échantillon étant maintenu dans la carboglace) et de remplissage à l'azote, les tubes sont soigneusement scellés en A. Dès lors, il suffit, la soudure en A terminée, mais cette région étant encore très chaude, de retourner le tube, partie A en bas, pour que la décomposition thermique du petit cristal au contact de la paroi chaude soit instantanée. Les échantillons qui, sous leur forme définitive, m'ont été fournis par R. POILBLANC, fondent dans les conditions de nos expériences vers 170°C (Cr et Mo) 190°C (W) et semblent pouvoir être maintenus assez facilement en surfusion à une température très inférieure (140°C).

2 - $M(CO)_5L$ ($L = PH_3, CN-CH_3$)

Nous inspirant des travaux de STROHMEIER (13), nous avons décidé d'utiliser un intermédiaire réactionnel tel qu'ensuite, la substitution par L soit aisée. La préparation se fait en deux étapes :

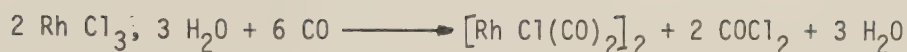


Nous avons, pour notre part, choisi comme substituant intermédiaire D, l'éthanol ; l'étape 2 s'accompagne d'un sensible changement de coloration de la solution, qui vire de l'orange au jaune. Après évaporation du solvant, les produits sont lavés au pentane et purifiés sur alumine. Faisant suite à notre méthode de préparation, la sublimation préconisée par FISCHER et coll. (12) ne nous a pas paru utile. Au contraire, il semble que l'on puisse lui attribuer de faibles rendements (2 % à 10 %) observés par ces auteurs. Les taux de transformation obtenus par la méthode utilisée ici sont de l'ordre de 50 %.

La pureté spectroscopique de nos échantillons a été reconnue en vérifiant en I.R. l'absence de traces d'hexacarbonyle, et de quantités notables de disubstitué.

3 - DINUCLÉAIRES

. Le complexe $[RhCl(CO)_2]_2$ est obtenu selon une adaptation (50,59) de la méthode proposée par WILKINSON (60) par réduction du trichlorure de rhodium (III) trihydraté par l'oxyde de carbone, selon la réaction :



. Les complexes $[\text{Rh Cl}(\text{CO}) \text{PZ}_3]_2$ sont préparés à partir du di- μ -chloro-diéthylènedicarbonyl-dirhodium (61). Dans ce composé, en solution dans le toluène, il est possible de substituer, dès la température ordinaire, les deux groupements éthyléniques par des ligands phosphorés.

Les complexes Y_2 sont obtenus avec des rendements de 80 %. Tous les produits préparés ont pu être obtenus à l'état cristallisé et ont été caractérisés par leur analyse pondérale, leur masse molaire, ainsi que par spectrographie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire (55).

BIBLIOGRAPHIE

=====

- 1 - L.H. JONES, R.S. Mc DOWELL et M. GOLDBLATT
Inorg. Chem. 8, p. 2349 (1969)
- 2 - A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE
J. Chim. Phys. 67, p. 78 (1970)
- 3 - A. LOUTELLIER
Thèse de Doctorat d'Etat de Sciences Physiques, Paris (1969)
- 4 - R. PINCE et R. POILBLANC
Compt. Rend. 272, p. 83 (1971)
- 5 - R.J.H. CLARK et B. CROCIANI
Inorg. Chim. Acta 1, p. 12 (1967)
- 6 - F.A. COTTON et C.S. KRAIHANZEL
J. Amer. Chem. Soc. 84, p. 4432 (1962)
- 7 - L.H. JONES
Spectrochim. Acta 19, p. 329 (1963)
- 8 - H. HAAS et R.K. SHELINE
J. Chem. Phys. 47, p. 2996 (1967)
- 9 - L.E. ORGEL
Inorg. Chem. 1, p. 25 (1962)
- 10 - M.A. EL SAHED et H.D. KAESZ
J. Mol. Spectry 9, p. 310 (1962)
- 11 - M. BIGORGNE, A. LOUTELLIER, M. PANKOWSKI
J. Organometallic Chem. 23, p. 201 (1970)
- 12 - E.O. FISCHER, E. LOUIS, W. BATHELT, J. MÜLLER
Chem. Ber 102, p. 2547 (1969)
- 13 - N. STROHMEIER, F.J. MÜLLER
Chem. Ber. 102, p. 3680 (1969)

- 14 - E.O. FISCHER, E. LOUIS, W. BATHELT
J. Org. Chem. 20, p. 147 (1969)
- 15 - E.O. FISCHER, E. LOUIS, C.G. KREITER
Angew. Chem. 81, p. 397 (1969)
- 16 - G. BARLOW, G.C. HOLLYWELL
J. Organometallic Chem. 8, p. 2349 (1969)
- 17 - R. POILBLANC, M. BIGORGNE
Bull. Soc. Chim. p. 1301 (1962)
- 18 - D.K. OTTENSEN, H.B. GRAY, L.H. JONES, M. GOLDBLATT
Inorg. Chem. 12, p. 1051 (1973)
- 19 - A.C. VANDENBROUCKE Jr, D.G. HENDRICKER, M.E. Mc CARLEY, J.G. VERKADE
Inorg. Chem. 7, p. 1825 (1968)
- 20 - M. BIGORGNE
J. Organometallic Chem. 24, p. 211 (1970)
- 21 - A. WHITAKER, J.W. JEFFERY
Acta Crystal. 17, p. 1040 (1964)
- 22 - H.J. PLASTAS, J.M. STEWART, S.O. GRIM
J.A.C.S. 91, p. 4326 (1969)
- 23 - D.M. BRIDGES, C.G. HOLLYWELL, D.W.H. RANKIN
J. Organometallic Chem. 32, p. 87 (1971)
- 24 - G. HUTTNER, S. SCHELLE
J. Cryst. Mol. Struct. 1, p. 69 (1971)
- 25 - H.J. PLASTAS, J.M. STEWART, S.O. GRIM
Inorg. Chem. 12, p. 265 (1973)
- 26 - E.B. WILSON, J.C. DECIUS, P.C. CROSS
Molecular Vibrations - Mc Graw Hill (1955)
- 27 - G. HUTTNER, S. SCHELLE
J. Organometallic Chem. 47, p. 383 (1973)
- 28 - D.C. Mc KEAN, P.N. SCHATZ
J. Chem. Phys. 24, p. 316 (1956)
- 29 - R.L. WILLIAMS
J. Chem. Phys. 25, p. 656 (1956)
- 30 - G. HERZBERG
Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, p. 333
- 31 - F.A. COTTON
Théorie des groupes
- 32 - D.M. BYLER et D.F. SHRIVER
Inorg. Chem. 12, p. 1412 (1973)

- 33 - F.H. CANO et D.W.J. CRUICKSHANK
J. Chem. Soc., Chem. Comm. D 24, p. 1617 (1971)
- 34 - L.H. JONES, M.N. MEMERING et B.I. SWANSON
J. Chem. Phys. 54, p. 4666 (1971)
- 35 - J.M. SMITH et L.H. JONES
J. Mol. Spectry. 20, p. 248 (1966)
- 36 - L.H. JONES
Inorg. Chem. 2, p. 1681 (1968)
- 37 - G.R. DOBSON
Inorg. Chem. 4, p. 1673 (1965)
- 38 - N.A. BEACH et H.B. GRAY
J. Am. Chem. Soc., 90, p. 5713 (1968)
- 39 - D.R. LOYD et E.W. SCHLAG
Inorg. Chem. 8, p. 2544 (1969)
- 40 - D.A. BROWN et R.M. RAWLINSON
J. Chem. Soc., A, p. 1530 (1969)
- 41 - W.A.G. GRAHAM
Inorg. Chem. 7, p. 315 (1968)
- 42 - M. BIGORGNE
C.R. Acad. Sci., 250, p. 3484 (1960)
- 43 - A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE
Bull. Soc. Chim. p. 3186 (1968)
- 44 - A.C. VANDERBROUCKE Jr D.G. HENDRICKER, R.E. Mc CARLEY et J.G. VERKADE
Inorg. Chem. 7, p. 1825 (1968)
- 45 - W.G. MYERS, F. BASOLO et K. NAKAMOTO
Inorg. Chem. 8, p. 1204 (1969)
- 46 - H.G.M. EDWARDS et L.A. WOODWARD
Spectrochim. Acta, 26 A, p. 897 (1970)
- 47 - R.L. KEITER et J.G. VERKADE
Inorg. Chem. 9, p. 404 (1970)
- 48 - R. MATHIEU
Thèse de Doctorat d'Etat, p. 49 (1973)
- 49 - R. POILBLANC et J. GALLAY
J. Organometal. Chem. 27, C 53 (1971)
- 50 - J. GALLAY, D. de MONTAUZON et R. POILBLANC
J. Organometal. Chem. 38, p. 179 (1972)

- 51 - D.F. STEELE et T.A. STEPHENSON
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, p. 877 (1971)
- 52 - D.F. STEELE et T.A. STEPHENSON
J. Chem. Soc., Dalton Trans., p. 2161 (1972)
- 53 - M. DOYLE et R. POILBLANC
C.R. Acad. Sci., Ser. C, 278, p. 159 (1974)
- 54 - J.P. SCHOLTEN et H.J. VAN DER PLOEG
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 10, p. 3067 (1972)
- 55 - A. MAISONNAT, P. KALCK et R. POILBLANC
Inorg. Chem. 13, p. 661 (1974)
- 56 - J.G. BULLITT et F.A. COTTON
Inorg. Chim. Acta 5, p. 637 (1971)
- 57 - L.F. DAHL, C. MARTELL et D.J. WAMPLER
J. Amer. Chem. Soc. 83, p. 1761 (1961)
- 58 - J.J. BONNET, Y. JEANNIN, P. KALCK, A. MAISONNAT et R. POILBLANC
à publier
- 59 - A. MAISONNAT
Thèse de 3e cycle, Toulouse (1973)
- 60 - J.A. Mc CLEVERTY et G. WILKINSON
Inorg. Syntheses 8, p. 211 (1966)
- 61 - J. POWELL et B.L. SHAW
J. Chem. Soc. A, p. 211 (1968)

Imprimerie de L'Université Paul Sabatier
Service Général Offset
118, Route de Narbonne 31077 TOULOUSE Cedex

